新物理学シリーズ 4

山内 恭彦 監修

量子力学

理学博士

山内 恭彦 著

培風館

はしがき

量子力学の出来上ったのは，今からおよそ 40 年前で，その後の理論の発展は目覚しいものがある．これを詳説し，応用までを含めたら，非常に大部の本になるであろう．本書はその入門書として，できるだけ簡単に，非相対論的量子力学のあらすじを，数学的にも初歩的に記したものである．量子力学は，歴史的に言って，古典物理学から発展して来たものであるから，二つの間には深い関連があるが，新しく量子力学を勉強する人のためには，古典論に余り密着した書き方は，反って余計な回り道を強いることになる．解析力学や前期量子論などは，経過する必要はなさそうである．

ただし，新しい理論を記述するためには，従来とは違った数学形式がいりようになる．Newton 力学を理解するのに微積分の知識を必要とするように，量子力学の記述には，一次代数，関数解析的な考え方が重要な道具になる．これを数学的厳密な形式で叙述することは，それだけで多くの頁数をとるし，物理を専門にする人々には，その内容の大略を心得ていればよい．本書では，煩をいとわず，初歩的な数学だけを使い，物理的の言い回わしで終始した．これが本書の特徴といってよいであろう．

なにしろ 20 年も前に書いたものがもとになっているので，今日では物足りない点も少くない．植村泰忠東大教授の某所での講義が大変好評だったので，本シリーズのために執筆をお願いしてみたら，あの講義は朝永先生の本と私の本とが種本で，あれはいいからもう一度お出しなさいと逆にお勧めを受けた．あの絶版にした旧著を今頃出してもと言ったら，新進の物理学者 2 名を推薦して手伝わせるから，是非書き改めて出版しなさいということになり，鈴木勝久，鈴木増雄両博士の協力を得ることになって，引き込みがつかなくなった．両氏からいろいろ有益な御注意を得て，問題の作製にもその解答にも多くの支援を得て，出来上った次第である．

物理の問題の中心も移り，方法もいろいろ便利なものができてきて，40 年近くの年齢の差が，考え方にも随分違ったところを生じているのを感じた．しかし，思い切って直すといっても，原型があるものを，すっかり改造するのは困難である．エンジンやタイヤを変え，付属品を新しく取り付けた程度で，とてもモデル・チェインジとは行きかねた．特に IV 輻射論は，非相対論の範囲で書くと，こういう中途半端なものになるのは止むを

得ない．Dirac 理論をやって，電磁量子力学（QED）の方法を使えば，もっとすっきりしたものになることは明らかである．これについては，いずれこのシリーズの中で，どなたかにお願いしたいと思っている．

応用例としては，殆んど原子に限ったのは，今日の物理から見て不十分な感を免れないが，Newton 力学のもっとも直接な，きれいな応用が天体力学であるように，量子力学のきのままの応用問題はやはり原子に求められる．流体や弾性体の力学を勉強するにも，一応 Kepler 運動をやっておく方がよいように，素粒子論，物性論を研究するにも，本書程度の原子の問題で，量子力学の使い方を会得しておくのも悪くないと思う．

量子力学演習が，偏微分方程式の演習にならないよう，問題はできるだけ物理的の内容のものとし，原子核その他からも，本書の知識で理解できるものを含ませた．本文に書く紙数が足りなかったようなものも一部取り入れてある．

こうして，かなり苦心して手を入れてみたが，組み上ったものには，なお不備，不満が少くない．誤植その他の謬の御指摘のほかに，内容に関する御意見も読者諸賢から頂くことができれば幸である．

本書の成立については，既に記した植村教授，両鈴木博士，旧著を改訂して出すことを快諾された河出書房，培風館の山本会長，山本社長，森平勇三氏，また原稿の整理，印刷，校正に関し荒川真三氏など，多くの方に色々御世話になった．ここに厚く謝意を表する．　(1968 年 4 月 1 日)

本書も発刊以来 10 刷を重ね，量子力学の入門書として多数の方々に読んでいただけたのは望外の幸である．その間，多くの読者から，考え方の不備，数式の誤，印刷のミスなどご指摘を得た．特にお茶の水女子大学の石黒英一教授からは 20 枚に余る詳細な正誤表を送って頂いた．これらの諸氏に厚く御礼を申し上げる．お蔭でこの版には，もうそうたくさんの誤は残っていないつもりである．

ただし，出版以来 10 年を経過し，その間物理学は著しい進歩をしているので，入門書としての本書にも追加，或いは削除してよい綱目も生じていると思われる．今後の改訂に備えて，これらにつき忌憚のない御見解を示して下さるよう重ねてお願いする．

1978 年 3 月

著　者

目　次

8 状態および量の時間的変化，行列力学 93~108

9 摂動論 108~118

III 多体問題

10 多電子問題（零次近似） 119~127

11 多電子問題（一次近似 I） 127~138

12 多電子問題（一次近似 II） 139~148

13 核の運動 148～158

14 散乱の理論 158～169

IV 輻射論

15 電磁場の基礎方程式 170～183

16 真空中の電磁場 184～196

I　量子力学の基礎のあらまし

1　量子論発展の歴史的概観

理論物理学の体系は，まず古典力学，すなわち Newton の三法則を基礎とする質点系および剛体の力学により整えられた．これはさらに連続物体，すなわち流体，弾性体等の力学に適用されて多くの成果をあげ，また分子論と結合して気体運動論，統計力学に発展し，熱力学の諸法則もこれを基にして理解できるようになった．一方光の現象も，これを弾性エーテル中の横波と考えることにより，多少の難点は残されたにしても，一応力学的な説明が可能になり，すべての自然現象を力学的原理を基礎として記述する，いわゆる〈力学的自然観〉が可能のように思われるようになった．ところが Faraday，Maxwell により基礎づけられた電磁気学を，この力学的説明の範疇に入れることは，いろいろの試みにかかわらず不成功に終り，また光はむしろ電磁波として解釈したほうがよいことが明らかになった．こうして，力学と電磁気学とが両立して自然の根本法則として容認され，これによってあらゆる物理現象が説明されるものと見なされて，十九世紀の理論物理学は終った．

ところがこの二つの基本原則は，時間をも含めた広義の座標変換に対する変換則に相違があって，根本的に両立しがたいことが知れたが，今世紀に至って Einstein により〈相対性理論〉が提唱され (1905)，この間の矛盾を除くことに成功した．相対性理論は，時間，空間の観念に革新的な改正をもたらした点で，誠に意義の深い理論で，その後，一般相対性理論に発展するに至って，壮麗な理論体系を形成したのであるが，はなはだしく原理的な問題であるために，その応用方面への寄与はあまり豊富とはいえない．

一方原子物理学の実験が進歩するにつれて，原子は原子核と電子からできていることがわかった．ところが，これらの粒子の運動を支配する法則は Newton-Maxwell の理論から期待されるものとは異なっている．また一方では波動と考えられていた光が粒子性を持つことが明らかになってきた．これらを説明するために〈量子論〉という新理論が作られ，ついに量子力学という見事な体系として完成された．この理論は原子物理学に関する無数の実験結果を明快に説明し，かつその応用分野は古典力学，電磁気学に劣らない広大な領域にひろがり，今後の収穫も計り知れないものがある．以下ごく簡単にこの理論に接する近道として，光および物質粒子の波動性と粒子性とを主題として，その歴史的発展の経路をたどってみよう．

1-1　空洞輻射　量子論の発端は Planck の〈空洞輻射〉の研究（1900）に始まる．彼は空洞の壁を構成する物質原子と，空洞内を満たしている輻射，すなわち熱線，光線などの電磁波との間のエネルギーの交換，すなわち原子による光の放出および吸収が連続的でなく，〈ある単位 ε があって，その整数倍だけで行なわれる〉と仮定して，彼の名を冠する有名な輻射公式を導き出した．ここにエネルギーの素量 ε は，輻射線の振動数 ω と，

$$\varepsilon = h\omega \tag{1.1}$$

という関係で結ばれている．この式に現われた

$$h = 6.625\times10^{-27}\ \mathrm{erg\cdot sec} \tag{1.2}$$

という値を持った〈Planck の定数〉こそ，原子的現象に特有な自然単位で，量子論はこの定数を認めることにより，はじめて誕生したのである．

1-2　光電効果　Planck の考えではエネルギーの授受が ε の整数倍で不連続的に行なわれるというのであるが，このことは放出または吸収される輻射（電磁波）が ε のエネルギーを持った塊であるとすれば，はなはだ自然に理解される．これを直接認めたのが Einstein の〈光電効果〉に関する理論（1905）である．

よく磨かれた金属の表面に紫外線を照射すると，電子が放出される現象を光電効果という．この現象の特異な点は，一つの金属に対して光の特定の波長 λ_0 が対応し，λ_0 以下の波長の光でなければ電子の放出が起こらないことである．金属内の電子はただでは外へ飛び出さないものであるから，あるエネルギー w をもって金属内に束縛されている．これを外へ飛

び出させるには，少なくとも w 以上のエネルギーを電子に与えてやらなければならない．ところで古典理論によれば，光のエネルギーはその強度に比例するから，強い光を当てれば，波長に無関係にこの現象が起こり，またたとえ波長は短くても，弱い光では電子を飛び出させることはできないはずである．事実は前に述べた通りであって，飛び出す電子の数は光の強さに比例するが，λ_0 より短い波長の光であれば，弱い光でもこれを当てたときには，少ない数ながらも電子が即時に放出される．これに反し，λ_0 より大きい波長の光では，いくら強い光でも電子は全然放出されない．従ってこの現象は古典論では理解できない．Einstein は，光を $\varepsilon=h\omega$ というエネルギーを持った粒子と考えて，これを簡単に説明することができた．

エネルギー $\varepsilon=h\omega$ を持った光の粒子が金属に当たって吸収され，このエネルギーが電子に与えられたとすれば，金属に特有な，あるエネルギー値 w があって，$\varepsilon<w$ ならば電子は外へ出ることができないが，$\varepsilon>w$ であれば金属の表面を通って外へ飛び出す．したがって $h\omega_0=w$ という振動数，あるいは $\lambda_0=hc/w$ が前記の限界波長で[1)]，$\lambda<\lambda_0$ のときに電子が放出されることがわかる．この場合あまったエネルギー $h\omega-w$ は電子の運動エネルギーになる．すなわち光のエネルギー $h\omega$ の一部は電子が金属から脱出するためのエネルギー w，残りが運動エネルギー $\frac{1}{2}mv^2$ に変わるのである．ここに m は電子の質量，v はその速度である[2)]：

$$h\omega=w+\frac{1}{2}mv^2. \tag{1.3}$$

この式から v, ω を知れば w の値が求められる．w の大きさは通常の金属で数電子ボルトである．X 線で照射した場合などでは，$\frac{1}{2}mv^2$ が数千電子ボルト程度であるから，w の項は省略され，放出される電子の速度を測ることにより h の値が決定される．同時にこの逆の現象，すなわち普通の X 線管の中におけるように，高速の電子が金属に当たって止められる場合，いわゆる制動輻射において，放射される X 線の波長に下限があり，衝突電子のエネルギーが大きい程その値が小さくなることが理解される．

以上の説明で，光が粒子であるといったが，これは必ずしも文字通りに解釈する要はないので，結局 $h\omega$ だけのエネルギーが 1 個の電子に短い時間内に吸収されるように空間の一部に集中していることを言い表わしたに

1) 波長と振動数の関係については 2 を見よ．

2) $h\omega$ がはなはだ大きいときには，運動エネルギーの式として，(1.6) を用いる必要がある．

過ぎない．このような光の粒子を〈光子〉(photon) と呼ぶ．

さて同じく Einstein の相対性理論によれば，エネルギーと質量とは同じものの異なる見方に過ぎず，m gram の質量は $E=mc^2$ erg のエネルギーと同等である．ただし定数 c は真空中の光の伝播速度 3×10^{10} cm/sec である[1)]．

この関係を光の粒子に適用すれば，エネルギー $h\omega$ は $h\omega/c^2$ の質量に相当するから，その運動量 p は，これに光の速度 c を乗じて，

$$p=\frac{h\omega}{c}=\frac{h}{\lambda} \tag{1.4}$$

で与えられる．光粒子に対するこのエネルギーと運動量の仮定から，Einstein は空洞輻射に関する諸法則を導くことに成功した．

1-3　原子スペクトル　さらに上記の考えに信頼性を増させる理論として，Bohr の〈原子スペクトルの理論〉をあげることができる．各々の元素が特有のスペクトル線を放出する．たとえば Na が D-線という名で呼ばれる黄色の輝線を放つことは古くから知られていた．これを利用して元素分析を行なう方法も実用になっている．ただし各々の原子に特有の輝線の波長の分布ははなはだ複雑で，簡単にその規則性を見出すことができなかった．その後の研究により，波長の代りにその逆数 $k=1/\lambda$，すなわち 1 cm の中に含まれる波の数，いわゆる〈波数〉を用いることにより，各元素の放出する非常に多くのスペクトル線の波数が，比較的わずかの項 (spectroscopic term) T_1，T_2，$\cdots\cdot$ の差として，

$$k_{nm}=T_n-T_m \tag{1.5}$$

のように表わせることがわかった．これを Rydberg-Ritz の結合則という．特に水素原子のスペクトルに対しては

---

1)　相対論によれば，物体の質量 m は速度と共に変化し，その関係は $m=m_0/\sqrt{1-v^2/c^2}$ で与えられる．ここに m_0 は $v=0$ のときの質量（静止質量）である．従って速度 v のときに持つエネルギーと静止のときのエネルギーの差，すなわち運動エネルギーは

$$T=mc^2-m_0c^2=m_0c^2(1/\sqrt{1-v^2/c^2}-1) \tag{1.6}$$

である．$v\ll c$ として，$(1-v^2/c^2)^{-1/2}$ を展開して v^2 までの項を残せば，

$$T=\frac{1}{2}mv^2$$

という古典力学の運動エネルギーの式を得る．光子の場合は $m_0\to0$，$v\to c$ に相当するので，この考えをそのまま適用するのは正確には正しくない．(1.4) は別の根拠からも導かれるが，最後の検証は実験事実との対比による．

$$T_n=\frac{R}{n^2} \tag{1.7}$$

のように簡単に表わされる．ここに R は Rydberg 定数 109678 cm^{-1}, n は自然数 1, 2 ‥‥ である．T_2-T_m $(m=3, 4, \cdots)$ が可視部にある水素のスペクトルで，Balmer 系列と称せられ，$m=3, 4, 5, \cdots$ にあたるものをそれぞれ H_α, H_β, H_γ, ‥‥ の名で呼んでいる．振動数 ω は c/λ すなわち ck で，光粒子のエネルギーは $h\omega=hck$ であるから，(1.5) は元素から放射される光子のエネルギーが $hc(T_n-T_m)$ であることを示す．そこで Bohr は次の二つの仮定により，スペクトルの理論をたてた (1913).

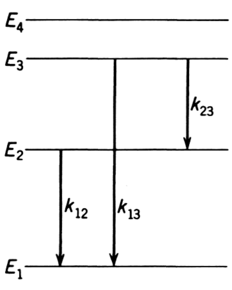
1-A 各々の原子は，特有のエネルギー $E_1, E_2, \cdots$ を持った定常状態にだけ存在し得る，すなわち原子の〈定常状態〉で持ち得るエネルギーの値は特定のものに限られる（定常状態の仮定）.

1-B 原子がエネルギー E_m の定常状態から，エネルギー $E_n(E_m>E_n)$ の定常状態へ移るときには，そのエネルギー差 E_m-E_n を光のエネルギーとして放出する．従ってその際には放出される光の振動数は

$$h\omega=E_m-E_n \tag{1.8}$$

により定まる（振動数則）.

$E_1, E_2, \cdots$ のことをエネルギー・スペクトルまたはエネルギー準位[1]という．普通これを 1-1 図のように水平線により表わし，これらのエネルギーを持った定常状態の間の遷移に際し放出される光の波数（あるいは波長）を準位の間の縦線で示す．（エネルギー準位図または Grotorian diagram と呼ばれる.）



1-1 図

Bohr の第二の仮定，すなわち振動数則は明らかに光子の考えを踏襲したもので，結合則を説明するのにはなはだ都合がよいが，第一の仮定の方は，なぜ原子が特殊の定常状態にだけあり得るのか，またどのようにしてこれらの定常状態が決定されるかがきまらなければ十分でない．これに対して Bohr は〈量子化条件〉というものを提案し，定常状態を定める方式を定め，これを水素原子に適用して (1.7) の式を導くことを得たのであるが，これは原理的に古典理論と矛盾を含んでいて，量子力学に導く糸口を示したにとどまった.

1）この数値を cm^{-1} で表わせば，E_n と T_n とは（高々符号および付加定数を除いて）一致するので，エネルギー項とも呼ばれる.

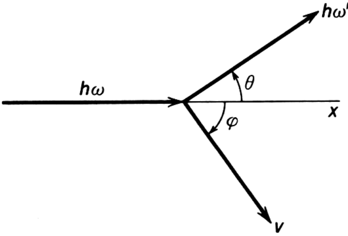
なお放出の逆現象である吸収においては，通常原子は最低エネルギー E_1 の定常状態（基底状態）にあるから，光のエネルギー $h\omega$ を吸収してエネルギーの高い状態（励起状態）E_m に移るとすれば，振動数が

$$h\omega_{m1}=E_m-E_1$$

の関係を満足する光だけが吸収される．これらの振動数を持つスペクトル線の中で，特に強く現われるものを，その元素の〈共鳴線〉と呼んでいる．

1-4　Franck-Hertz の実験　Bohr の仮定を検証した実験として注目すべきものに Franck-Hertz の実験がある．彼等は電子を原子（水銀蒸気中の Hg 原子）に衝突させてそのエネルギーの変化を観測した．電子の速度すなわち運動エネルギーを連続的に変えていったとき，最初のエネルギー E が E_2-E_1（E_1 は基底状態，E_2 は最底の励起状態のエネルギー）を超えないうちは，電子はエネルギーを失わないが，$E>E_2-E_1$ になると，エネルギーの損失のないいわゆる〈弾性衝突〉のほかに，E_2-E_1 だけのエネルギーを失う〈非弾性衝突〉が加わり，$E-(E_2-E_1)$ のエネルギーを持った電子が実測される．さらに電子の最初のエネルギーを増せば，一般に電子のエネルギーは，衝突後 $E-(E_m-E_1)$ $(m=2, 3, \cdots\cdot)$ となる．これによって E_m という準位が実際の原子のエネルギーにほかならないことが示されたわけである．

1-5　Compton 効果　最後に光がエネルギー $h\omega$，運動量 $h\omega/c$ をもつ粒子であることを最も端的に示すものとして，〈Compton 効果〉について述べよう．これは X 線の散乱に関して生ずる効果である．X 線を物質に当てたとき，散乱されて八方に広がるものの中に，進行方向が変化するだけで波長 λ には変化のないもの（Thomson または Rayleigh 散乱と呼ばれるもの）のほかに，波長に多少の変化 $\Delta\lambda$ を生ずるものがある．Compton は光子と物質中の電子の衝突によりこれを説明し，これから求めた $\Delta\lambda$ の値が実験結果と一致することを示した（1923）.



1-2 図

エネルギー $h\omega$ を持ったX線の光子が x 方向に運動量 $h\omega/c$ で進行して

きて，物質中の電子に衝突し，これを x 軸と角 φ をなす方向に速度 v で跳ね飛ばし，自身は x 軸と角 θ をなす方向にエネルギー $h\omega'$，運動量 $h\omega'/c$ で散乱されたとする (1-2 図)．ただし電子の物質内における衝突前の電子の速度は v に比して小さいからこれを無視する．そうすればこの問題は初等力学で取扱う球突きの問題と似寄ったもので，エネルギー・運動量の保存則から次の方程式が得られる[1)]：

$$h\omega = h\omega' + \frac{1}{2}mv^2, \tag{1.9}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{h\omega}{c} &= \frac{h\omega'}{c}\cos\theta + mv\cos\varphi, \\ 0 &= \frac{h\omega'}{c}\sin\theta - mv\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{1.10}$$

ただし運動量はベクトル量であるから，(1.10) では x 方向と，これに垂直な方向に分解したものが書いてある．これは $\omega', v, \theta, \varphi$ に対する三つの式であるから，これらの中から2個，例えば v, φ を消去することができて，その結果は ω' を θ の関数として与える．これから $\Delta\lambda = c(1/\omega' - 1/\omega)$ を求めれば，($\Delta\lambda^2$ を無視して，)

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}2\sin^2\frac{\theta}{2} = 0.0243\,\text{Å}(1-\cos\theta) \tag{1.11}$$

となる．実際 θ 方向に散乱されたX線を分光器で観測すれば二本の線が得られ，その波長の差 $\Delta\lambda$ は (1.11) で与えられるものと一致する．この式の導出には，すべての衝突現象に通じて成り立つエネルギー・運動量の保存則を用いているだけであるから，最も明瞭に光の粒子性を実証したものと言えよう．

［ノート 1］ 単位系について

本書では，MKS 系でなく CGS 系を用い，電磁的量に対しては静電 Gauss 単位を使用した．これらは原子物理学の慣用に従っただけのことである．そのほか Å (オングストローム)，eV などの単位も，慣例に従って使ってある．

原子物理学における自然単位は

電子の電荷の絶対値： $e = 4.80\times10^{-10}\,\mathrm{g^{1/2}\,cm^{3/2}\,sec^{-1}}$,

量子定数： $\hbar = (h/2\pi =)1.054\times10^{-27}\,\mathrm{g\,cm^2\,sec^{-1}}$,

---

1) 特殊相対論によれば $h\omega + mc^2 = h\omega' + \sqrt{m^2c^4 + p^2c^2}$,

$$\frac{h\omega}{c} = \frac{h\omega'}{c}\cos\theta + p\cos\varphi, \quad 0 = \frac{h\omega'}{c}\sin\theta - p\sin\varphi.$$

結果は省略なしで (1.11) と同じである．

電子質量: $m_e=9.11\times10^{-28}$ g
をそれぞれ1とする原子単位 (a. u.) であって，これを用いれば，原子的の量を表わす数値に 10 の負の大きな指数をつけないですむ．この単位系では，長さの単位は 0.528×10^{-8} cm (Bohr 半径)，時間の単位は 2.42×10^{-17} sec，エネルギーの単位は 水素原子の電離エネルギー (Ry リードベルグ) の2倍 27.0 eV，光速度は 137.3 (微細構造定数 $\alpha=e^2/c\hbar$ の逆数) である．この単位を用いると，Schrödinger 方程式，その他量子力学の式は簡単に表わされる．

演習問題 1

1 光電管，テレビの撮像管などのように，可視光線 (波長 $4\sim8\times10^{-5}$ cm) の光電効果を利用するには，(1.3) の w の値が何 eV の程度の材料がいるか？

2 Compton 効果で，電子によって X 線が 30°, 60°, 90° 散乱されるとき，その波長は何 Å ずれるか？ $\Delta\lambda$ が最大になるのはどの方向か？

3 Compton 効果で，散乱された X 線が $\pi/2\pm\alpha$ (α は定数) の範囲にはいるとすれば，電子が X 線の入射方向に持つ運動量 $p'=mv\cos\varphi$ はどの範囲の値をとるか？ (X 線の振動数 ω の変化は無視して差支えない．)

4 Na ランプの光 (波長 5.89×10^{-5} cm) の毎秒 1 watt/cm² の流れが，x 方向に走っていて，これが完全反射壁に当るとき，壁に及ぼす圧力を求めよ．
(ヒント: 1個の光子が $h\omega$, $h\omega/c$ のエネルギー，運動量を持っていることを考えて，気体運動論におけると同様の計算を行なえ.)

5 Li 原子は，波長 6708, 3233, 2741 (Å) の光を吸収する．その放出スペクトルに (a) 8126, 10792, (b) 4972, 24465, 68592 の線が観測されることから，どういう準位の存在がわかるか？

6 Li 蒸気を用いて Franck-Hertz の実験をしたら，電流の変化を生ずる電圧は何 V のところか？

7* 光のドップラー効果や回折現象は，波動説により説明される．光子説でこれらの現象を説明できないだろうか？

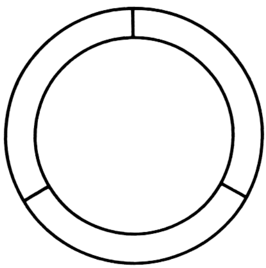
(問題番号に * を付けたものは，やや程度が高い.)

2 粒子と波動

2-1 量子力学の誕生 前節に記した二三の実例から推論される所によれば，光は少なくともその全エネルギーが空間の一局部に集中した，粒子のような性質を持つと考えられるが，一方また波動性を持つことも否定できない．干渉，回折のような現象は波動としてでなくては説明が困難であ

る．ことに粒子としてのエネルギー，運動量に，振動数 ω というような波動に関する量を含んでいるのは，それ自身矛盾していると言えよう．このことはもちろん，粒子であるとともに波動であるということが許されるならば一向さしつかえないことであるが，我々はそのような像を描くことができないから，一方が真ならば，他は偽であるというよりほかはない．この困難は量子力学の完成とともに解消した．その解決によれば，光は粒子でも波動でもない，光をこのような古典物理学の概念によって叙述することが，元来無理であったことが知れた．強いて古典物理学との対応を考えるときには，あるときは粒子と考えるのが近く，またあるときは波動と考えた方が適当なのである．この革新的な光の概念を述べる前に，古来まったく粒子という観点からのみ見られてきた物質粒子，すなわち電子，原子，分子等についても同じような二重性があるのではないかと振り返って見るのが自然であろう．この物質の波動性にはじめて想到したのは de Broglie である．

2-2 物質波 de Broglie は〈物質粒子に付随した波動〉の存在を考えて，量子化に一つの基礎付けを試みた（1924）．たとえば 2-1 図のような同心円柱の間に満たされた流体の表面に起こる波を考えるに，この同心円を有限個の等しい部分に分けて，その各々に一波長が入るような波しか定常的には起こり得ない．このように粒子の運動径路に沿って停立波が生ずるものとして，可能な定常状態が連続的には存在しないことの説明を与えた．



2-1 図

この物質波の振動数 ω は粒子のエネルギー E，運動量 p と，光子の場合と同一の関係式

$$E=h\omega, \qquad p=h/\lambda$$

で与えられると仮定する．第二の関係（Einstein - de Broglie の関係と呼ばれる）によれば，物質波の波長は

$$\lambda=h/mv$$

である．この式は電子線の回折の実験により見事に実証された（Davisson-Germer (1927)，G. P. Thomson (1928)，および西川・菊地 (1928) の実験）．金属の表面で反射された電子線あるいは薄い金属箔を透過した電

子線の生ずる回折像は，上の式で与えられる波長の X 線の回折像と，強度は別として，その構造にはほとんど差違を認めない．その後原子線，分子線についても同様の回折現象が実測され，〈物質粒子の波動性は実験による確固たる支持を得たのである〉．

Schrödinger はこの考えをさらに発展させて物質に付随した波こそ物質それ自身であるという仮定から，Hamilton により古く研究された幾何光学と物理光学，すなわち粒子的に考えられた光の射線と光波との関係を物質粒子に拡張して，彼の名を冠する波動方程式を得，これを適当な境界条件のもとに解くことにより，水素原子その他の例につき実験と一致する結果を得た (1925–26)．この理論を〈波動力学〉という．

一方 Heisenberg は Ritz の結合則を基にして，光の強度および振動数の間のまったく形式的な関係だけを問題にして一つの理論を建設した(1925)．その数学的取扱いに行列算法が用いられるので，これを〈行列力学〉という．この二つの力学の間の関係は Schrödinger により発見され，波動力学で取り扱う諸種の量の表現法がはっきりしたのであるが，物質自身を波動と考えることはいろいろの困難を伴なった．これに対して Born は，ある点における波の振幅の 2 乗が，粒子がその場所に存在する確率に比例するという新しい解釈を下し，その後 Heisenberg, Dirac, Jordan など多くの学者の協力により新しい理論体系が完成され，〈量子力学〉の名で呼ばれるようになった．今日では我々はこのでき上った理論体系を公理的に記述すれば，それでよいわけではあるが，はじめてこの理論に接する人には，この方法は理解が困難であろうし，またこれを数学的厳密さで遂行するには多くの数学的予備知識を必要とするから，ここでは簡単な例から始めて，その一般原理的なことは大要をうかがうにとどめる．

そのため，まず古典力学における粒子と波動の記述法を述べ，Planck-Einstein - de Broglie のエネルギー，運動量と振動数との関係から，どのようにしてこの二つの記述を融合することにより新しい量子力学の記述が生まれたかを示すことにしよう．

我々は，原子的大きさ以下のミクロの世界を記述するにも，マクロの世界で通用する物理的概念――エネルギー，電場の強さのような――を用い，古典物理学的の模型を使って解釈することが多い．その際，ミクロの世界の力学である量子力学は，古典力学と違って，原子的スケールの対象に対し，

（1）古典力学的模型により解釈するとき，ある場合には粒子，また他の場合には波として表現される．

（2）　エネルギー，角運動量のような，古典力学では連続的な量が，連続値だけでなく離散値をとることができる．

（3）　古典的模型で荷電粒子が軌道運動をしていて加速度を持っても，最低エネルギー状態にある原子のエネルギーは減らない．

（4）　光の放出，吸収が不連続的に行なわれる．

（5）　まったく同じ性質を持っていて区別できない電子（その他陽子などの素粒子）が多数存在することが可能である．

などの事実を説明できなければならない．(1)，(2) は I で，(3)，(4) は III で説明を与える．(5) については［ノート 4］の第二量子化で多少触れることにする．

大切なことは，量子力学が内部に矛盾を含まない完結した理論体系を作っていて，その与える結論が実験事実といちいち正しく対応していることである．我々は古典理論の概念を拡張，変改するより手掛りがないから，そういう形に理論が形成されていったのは当然であるが，でき上ったものは古典理論とは，同じ術語を用いていても，内容的には必ずしも同じとは言えないことが多い．はじめて量子力学を学ぶ読者は，常時この頭の切り換えを心掛けていることが望ましい．

2-3　粒子的記述　粒子といえば普通大きさを無視し得る物体を意味するから，その模型は古典力学における質点により与えられる．いま質点の質量を m，固定直交座標系 $\mathrm{O}\,xyz$ に関する座標を x, y, z これに働く力の x, y, z 成分を X, Y, Z とすれば，質点の運動方程式は，Newton の第二法則により，

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X,\quad m\frac{d^2y}{dt^2}=Y,\quad m\frac{d^2z}{dt^2}=Z \tag{2.1}$$

となる．原子物理学に関する問題では，多くの場合，力はポテンシャル $U(x, y, z)$ から導かれる．従ってその成分は

$$X=-\frac{\partial U}{\partial x},\quad Y=-\frac{\partial U}{\partial y},\quad Z=-\frac{\partial U}{\partial z} \tag{2.2}$$

で与えられる．任意の時刻 t_0 における質点の位置および速度，すなわち座標 x_0, y_0, z_0 と速度 $\mathbf{v}_0$ の成分 $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0, \left(\frac{dy}{dt}\right)_0, \left(\frac{dz}{dt}\right)_0$ を与えれば，運動方程式の解：$x=x(t)$，$y=y(t)$，$z=z(t)$ が一義的に定まる．換言すれば，時刻 t_0 以後の運動が確定する．だから粒子の運動状態を指定するには，ある時刻における質点の〈位置と速度〉とを与えればよい．後の便宜のために，速度の代りにこれに質量を乗じた〈運動量〉$\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ を用いることにすれば，粒子の運動状態は

$$x, y, z;\ p_x, p_y, p_z \tag{2.3}$$

という6個の変数により定まる．これを粒子の〈状態変数〉と呼ぼう．こ

れらの量の時間的変化を表わす式を求めることは容易である．たとえば，

$$\frac{dx}{dt}=v_x=\frac{p_x}{m},\quad \frac{dp_x}{dt}=m\frac{d^2x}{dt^2}=X=-\frac{\partial U}{\partial x}$$

等であるから，次の方程式を得る：

$$\frac{dx}{dt}=\frac{p_x}{m},\qquad \frac{dp_x}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial x},$$
$$\frac{dy}{dt}=\frac{p_y}{m},\qquad \frac{dp_y}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial y},$$
$$\frac{dz}{dt}=\frac{p_z}{m},\qquad \frac{dp_z}{dt}=-\frac{\partial U}{\partial z}.$$

質点の運動エネルギーは

$$T=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}m({v_x}^2+{v_y}^2+{v_z}^2)$$
$$=\frac{1}{2m}({p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2)$$

であるから，〈全エネルギー $T+U$ を状態変数 (2.3) の関数として表わしたもの〉を H とすれば，

$$H=H(x,\ y,\ z\,;\ p_x,\ p_y,\ p_z)=\frac{1}{2m}({p_x}^2+{p_y}^2+{p_z}^2)+U(x,\ y,\ z) \tag{2.4}$$

となり，前記6個の方程式は次の対称な形に書かれる：

$$\left.\begin{aligned}\frac{dx}{dt}&=\frac{\partial H}{\partial p_x}, & \frac{dp_x}{dt}&=-\frac{\partial H}{\partial x},\\ \frac{dy}{dt}&=\frac{\partial H}{\partial p_y}, & \frac{dp_y}{dt}&=-\frac{\partial H}{\partial y},\\ \frac{dz}{dt}&=\frac{\partial H}{\partial p_z}, & \frac{dp_z}{dt}&=-\frac{\partial H}{\partial z}.\end{aligned}\right\} \tag{2.5}$$

これを Hamilton の正準方程式，関数 H (2.4) をハミルトニアンという．(2.5) から直ちに

$$\frac{dH}{dt}=\frac{\partial H}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\cdots+\cdots+\frac{\partial H}{\partial p_x}\frac{dp_x}{dt}+\cdots+\cdots$$
$$=\frac{\partial H}{\partial x}\frac{\partial H}{\partial p_x}+\cdots+\cdots-\frac{\partial H}{\partial p_x}\frac{\partial H}{\partial x}-\cdots-\cdots$$
$$=0$$

が導かれる．よってハミルトニアン〈H の値は時がたっても変らない〉，すなわち〈運動の定数〉である：

$$H=E. \tag{2.6}$$

この定数 E は全エネルギーの値で，(2.6) はエネルギーの保存則にほかならない．これは粒子の状態変数の間に成り立つ関係として

$$\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(x, y, z)-E=0 \tag{2.7}$$

と書かれる．

以上は質点の位置を示すのに直交座標 x, y, z を用い，従って運動量もこれに関する成分：

$$p_x=m\dot{x}=\frac{\partial T}{\partial \dot{x}}, \quad p_y=m\dot{y}=\frac{\partial T}{\partial \dot{y}}, \quad p_z=m\dot{z}=\frac{\partial T}{\partial \dot{z}} \tag{2.8}$$

(ただし $\dot{x}=\dfrac{dx}{dt}$ 等) を用いたが，後に極座標 r, θ, φ で取扱う問題が多いから，その場合のことを簡単に付け加えておこう．極座標と直交座標との関係は，よく知れているように，

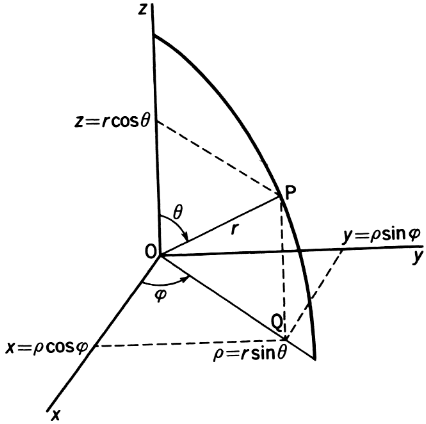
$$x=r\sin\theta\cos\varphi, \quad y=r\sin\theta\sin\varphi, \quad z=r\cos\theta \tag{2.9}$$

で与えられる (2-2 図)．これはあるいは $e^{\pm i\varphi}=\cos\varphi\pm i\sin\varphi$ の関係を用いて

$$\left.\begin{aligned} x+iy&=r\sin\theta e^{i\varphi}, \\ x-iy&=r\sin\theta e^{-i\varphi}, \\ z&=r\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{2.10}$$

と書いてもよい．これから

$$\begin{aligned} \dot{x}+i\dot{y}&=(\dot{r}\sin\theta+r\cos\theta\cdot\dot{\theta} \\ &\qquad +ir\sin\theta\cdot\dot{\varphi})e^{i\varphi}, \\ \dot{x}-i\dot{y}&=(\dot{r}\sin\theta+r\cos\theta\cdot\dot{\theta} \\ &\qquad -ir\sin\theta\cdot\dot{\varphi})e^{-i\varphi}, \\ \dot{z}&=\dot{r}\cos\theta-r\sin\theta\cdot\dot{\theta}, \end{aligned}$$



2-2 図

$$\begin{aligned} v^2=\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2&=(\dot{x}+i\dot{y})(\dot{x}-i\dot{y})+\dot{z}^2 \\ &=(\dot{r}\sin\theta+r\cos\theta\cdot\dot{\theta})^2+(\dot{r}\cos\theta-r\sin\theta\cdot\dot{\theta})^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2 \\ &=\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2 \end{aligned}$$

を得る．$\dot{r}$ は動径方向の速度成分 v_r，従って $r^2\dot{\theta}^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2$ はこれに垂直な速度成分の大きさの二乗 $v_\perp^2$ である．運動エネルギーは，

$$T=\frac{m}{2}(\dot{r}^2+r^2\dot{\theta}^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2) \tag{2.11}$$

となる．そこで (2.8) に倣って，

$$p_r=\frac{\partial T}{\partial \dot{r}}=m\dot{r},\quad p_\theta=\frac{\partial T}{\partial \dot{\theta}}=mr^2\dot{\theta},\quad p_\varphi=\frac{\partial T}{\partial \dot{\varphi}}=mr^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi} \tag{2.12}$$

をもって，座標 r, θ, φ に共役な運動量成分を定義すれば，ハミルトニアンは

$$H=\frac{1}{2m}\left(p_r{}^2+\frac{p_\theta{}^2}{r^2}+\frac{p_\varphi{}^2}{r^2\sin^2\theta}\right)+U(r, \theta, \varphi) \tag{2.13}$$

となる．2-2図において $OQ=r\sin\theta=\rho$ とすれば，$p_\varphi=\rho\cdot m\rho\dot{\varphi}$ が z 軸のまわりの運動量のモーメントを表わしていることがわかる．また

$$p_\theta{}^2+\frac{p_\varphi{}^2}{\sin^2\theta}=r^2\cdot m^2(r^2\dot{\theta}^2+r^2\sin^2\theta\cdot\dot{\varphi}^2)=(r\cdot mv_\perp)^2$$

であるから，これは運動量のモーメント，すなわち角運動量の大きさの2乗を表わす[1)]．中心力場：$U=U(r)$ においては，角運動量が一定（Kepler の第二法則と同等の内容）であるから，その大きさを k(＝定数）とすれば，

$$p_\theta{}^2+\frac{p_\varphi{}^2}{\sin^2\theta}=k^2.$$

従ってまた角運動量ベクトルの任意の成分，たとえば z 軸に関する角運動量 p_φ も一定である．この場合にハミルトニアンは

$$H=\frac{1}{2m}\left(p_r{}^2+\frac{k^2}{r^2}\right)+U(r) \tag{2.14}$$

となる．

2-4　波動的記述　簡単のため x 方向に伝わる正弦波を考える：

$$u=u(x, t)=a\sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}-\frac{2\pi t}{T}+\varepsilon\right). \tag{2.15}$$

u は波動を表わす状態量，すなわち〈波動関数〉で，a は波の〈振幅〉，$\varphi=2\pi x/\lambda-2\pi t/T+\varepsilon$ は波の位相，λ および T はそれぞれ x, t に対する周期で，$u(x+\lambda, t)$ および $u(x, t+T)$ は $u(x, t)$ と一致する．λ はある瞬間 t における u の表わす曲線の山と山，谷と谷との間の距離を表わし，〈波長〉と呼ばれる．これに対して T は一点 x における u の増減

1)　普通ベクトル $\overrightarrow{PQ}=\mathbf{v}$ のモーメントは原点 O から $\overrightarrow{PQ}$ へ下した垂線の長さ p と $\overline{PQ}$ の積と定義されているが，これは $\overline{OP}$ と $\overline{PQ}$ とを相隣る二辺とする平行四辺形の面積に等しいから，$\overrightarrow{PQ}$ の $\overline{OP}$ に垂直な成分 $v_\perp$ と $\overline{OP}$ との積としても同じことである．

の時間的〈周期〉である．ε は波の位相を定める定数（初期位相）である．(2.15) のように λ, T を用いる代りに，

$$k=2\pi/\lambda, \qquad \omega=2\pi/T \tag{2.16}$$

を用いて，

$$u=a\sin(kx-\omega t+\varepsilon) \tag{2.17}$$

と記した方が簡単である．$1/\lambda$ は単位長すなわち 1 cm の中にある波の数で〈波数〉と呼ばれ，$1/T$ は単位時間すなわち 1 sec の間における波の〈振動数〉であるから，k, ω はそれぞれ 2π cm，2π sec の間の波数，振動数（角振動数）を表わす．これらを以後単に〈波数，振動数〉と呼ぶことにしよう．（前節までの ω とは 2π 倍だけの違いがある．）

今このような状態が時間とともにいかに移動して行くかを考える．u が連続的に変化して，$t+\Delta t$, $x+\Delta x$ において，t, x におけると同じ値をとる，すなわち波の位相が一致するとすれば，

$$k(x+\Delta x)-\omega(t+\Delta t)=kx-\omega t.$$

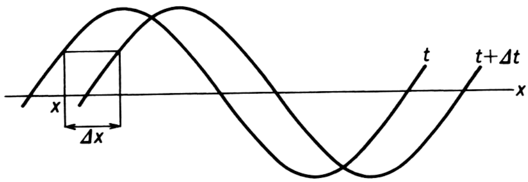
よって

$$\frac{\Delta x}{\Delta t}=\frac{\omega}{k}$$

は波の伝わる速度の大きさを与える．これを c と記せば，

$$\omega=ck \tag{2.18}$$

の関係が存在する．



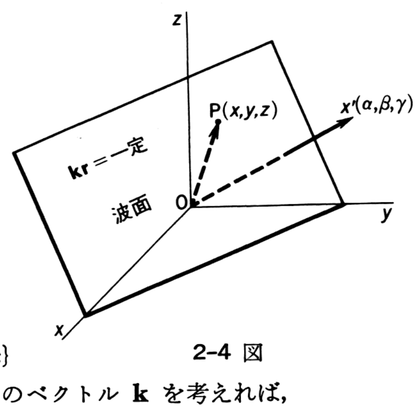
2-3 図

空間の任意の方向に伝わる正弦波は (2.17) から容易に求められる．α, β, γ をその方向の方向余弦とし，これを新しい座標系の x' 軸にとれば，

$$x'=\alpha x+\beta y+\gamma z$$

であるから，x' 方向に伝わる正弦波は

$$u=a\sin\{k(\alpha x+\beta y+\gamma z)-\omega t+\varepsilon\}$$



2-4 図

となる．いま x' 方向に大きさ k のベクトル $\mathbf{k}$ を考えれば，

$$k_x=k\alpha, \qquad k_y=k\beta, \qquad k_z=k\gamma$$

であるから，$\mathbf{r}$ を点 P(x, y, z) の位置ベクトルとして，sin の中の引数 (argument) の第一項は

$$k_x x + k_y y + k_z z = \mathbf{kr}$$

と記される．よって

$$u = a \sin(\mathbf{kr} - \omega t + \varepsilon) \tag{2.19}$$

がベクトル $\mathbf{k}$ の方向に伝わる波数および振動数がそれぞれ k, ω であるような正弦波を表わす．この場合には u＝一定の面（波面）が空間で $\mathbf{k}$ に垂直な平面になるので，これを〈平面波〉と呼ぶ．$\mathbf{k}$ は伝播方向に波数に等しい大きさを持ったベクトルで，〈波数ベクトル〉と呼ばれる．

次にこのような波動の状態量 u の満足する微分方程式を求めよう．

$$\varphi = \mathbf{kr} - \omega t + \varepsilon = k_x x + k_y y + k_z z - \omega t + \varepsilon$$

と記せば，

$$\frac{\partial u}{\partial x} = a k_x \cos\varphi, \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = -a k_x^2 \sin\varphi.$$

同様に

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = -a k_y^2 \sin\varphi, \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -a k_z^2 \sin\varphi, \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -a\omega^2 \sin\varphi$$

である．そこで (2.18) から得られる関係：

$$\omega^2 = c^2 k^2 = c^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

の両辺に $-a \sin\varphi$ を乗ずれば，方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \tag{2.20}$$

を得る．これが波動関数 u の満足する微分方程式で，〈波動方程式〉と称せられる．(2.19) はこの方程式の一つの特殊な解にすぎないが，一般にこの方程式の解は速度 c で伝わる波動現象を表わすことが証明される[1]．

空間の各点での u が，一定の振動数 ω で同じ位相の単振動をするもの（停立波または定在波，端を固定した絃や膜の振動はその一次元，二次元での例である．）：

$$u = \psi(x, y, z) \sin(\omega t + \varepsilon) \tag{2.21}$$

に対しては，‘振幅’ ψ の満足する方程式として，

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + k^2 \psi = 0 \tag{2.22}$$

を得る．

---

1) 山内恭彦：物理数学（岩波書店）§47.

2-5　粒子的記述と波動的記述の関連　粒子の運動に付随した量：エネルギー E，運動量 $\mathbf{p}$ と，波動に付随した量：振動数 ω，波数ベクトル $\mathbf{k}$ との間の関係をつけるのは Planck - Einstein - de Broglie の関係式：

$$E=\hbar\omega, \qquad \mathbf{p}=\hbar\mathbf{k}$$

である．（振動数，波数を前記のように定義したから，ここに書いた $\hbar$ は Planck の定数の 2π 分の 1 に当たる．これを Dirac の $\hbar$ という．）第二の関係式から，波数ベクトルの大きさに対して，

$$k^2=\frac{1}{\hbar^2}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)$$

を得る．これを (2.22) に代入すれば，

$$(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)\psi=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) \tag{2.23}$$

これは形式的に

$$p_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, \qquad p_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, \qquad p_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{2.24}$$

と置くことにより満足される[1]．すなわち (2.23) の左辺の〈粒子的記述の運動量の成分 $p_x, \cdots$ は，右辺の波動的記述に移れば，$-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}, \cdots$ なる演算子で置き換えられる〉．これをエネルギーの保存則を表わす式 (2.7) に適用し，左辺の全体を波動関数 ψ に施される演算子とし，(2.24) を代入すれば，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+(U-E)\psi=0, \tag{2.25}$$

あるいは

$$H\left(x, y, z;\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right)\psi=E\psi \tag{2.26}$$

なる物質粒子に対する波動関数 ψ の満足すべき方程式を得る．これを〈Schrödinger の方程式〉という．

ちょっと見たところでは (2.25) は任意の E の値に対して解が存在し，離散的な E の値を得るという実験事実と合わないようであるが，実は ψ

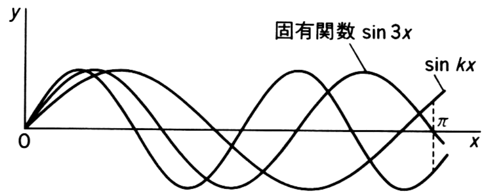
---

1)　$p_x=i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}, \cdots\cdots$ とするか $-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}, \cdots\cdots$ とするかは任意であるが，一般の慣例に従う．(2.23) を $\mathbf{p}^2\psi=-\hbar^2\nabla^2\psi$ と書けば，座標系の選び方に無関係に

$$\mathbf{p}\rightarrow -i\hbar\nabla \quad (=-i\hbar\,\mathrm{grad})$$

これから (2.24) が必然的に導かれる．(∇ は $\dfrac{\partial}{\partial x}, \dfrac{\partial}{\partial y}, \dfrac{\partial}{\partial z}$ を成分とするベクトル演算子，$\nabla^2=\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ を Δ と書いて，Laplace の演算子という)．

が x, y, z の与えられた領域，すなわち普通の場合には空間の全領域で有限で，無限遠で0になるという条件を課すれば，そのような解で恒等的に0でないものは E の特殊な値に対してだけに限られる．いきなり (2.25) の形のものを解いてこれを示すのはかえって煩雑でわかりにくいから，まず簡単な問題によってこれを例示しよう．このような例として，最も簡単，かつ基本的なのは，



2-5 図　$x=0$ だけで境界条件を満足する $y=\sin nx$ は，n が自然数でないと，$x=\pi$ で0にならない．

$$\frac{d^2y}{dx^2}+\lambda y=0 \tag{2.27}$$

という微分方程式である[1]．ただし λ は未定の定数で，境界条件により，その値が決定される．

$\lambda=n^2$ と置けば，この方程式の解は

$$y=c_1\cos nx+c_2\sin nx$$

で与えられる．c_1, c_2 は任意定数である．いま境界条件として，

(A)　　　$x=0$ および $x=\pi$　で　$y=0$

を採れば，第一条件から $c_1=0$, 第二の条件から $\sin n\pi=0$，すなわち $n=$整数　を得る．よって，求める λ の値およびこれに対する解[2]は

$$\lambda=n^2,\quad y=\sin nx \qquad (n=1, 2, \cdots\cdots) \tag{2.28}$$

である．

次に y が 2π を周期とする周期関数

(B)　　　$y(x+2\pi)=y(x)$

であるという境界条件を置いてみる．これは x を平面内の角度とみなす

---

1)　一次元の波動方程式 $\dfrac{\partial^2 u}{\partial t^2}=c^2\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ に対する停立波 $u=y(x)\sin(\omega t+\alpha)$ の $y=y(x)$ の満足する方程式，$\lambda=k^2=\omega^2/c^2$．ここで $y(0)=0$, $y(\pi)=0$ としたものは，たとえば両端を固定した長さ π の絃の振動をきめる．ギターや三味線の絃の振動がこれに当たる．この場合の振動数が $\omega_1=kc$（基音）の整数倍 $n\omega_1$（倍音）であることはよく知れている．二次元の場合は，同様にして周辺を固定した膜(太鼓)の固有振動数が定まる．

2)　$n=0$ は $y=0$ を与え，n が負の整数のときは $\sin(-nx)=-\sin nx$ であるから，c_2 を $-c_2$ とすれば，変ったものは現われない．(2.29) では $n=0$ も $y=$定数 としてとれる（$\cos(-nx)=\cos nx$ だから $n<0$ は不要）．

と y が円周上で定義されている一価関数である場合に要求される条件である．このときには，n が整数であれば，

$$\cos n(x+2\pi)=\cos nx, \qquad \sin n(x+2\pi)=\sin nx$$

であるから，

$$\lambda=n^2, \qquad y=\begin{cases}\cos nx \\ \sin nx\end{cases} \qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdot) \tag{2.29}$$

が λ のとり得る値，ならびにこれに対応する解である．

このように微分方程式が未定な定数，すなわちパラメタを含み，その値が境界条件により定まるとき，その特殊な λ の値を〈固有値〉，これに対する解を〈固有関数〉という．上記の例では固有値 λ はいずれも n^2（n は 0 また正整数，ただし (A) では 0 を除く）であるが，一つの固有値に対する固有関数は (A) では 1 個，(B) では，$n=0$ を除き，2 個である．(A) のように一つの固有値に一つの固有関数が属するものを単一固有値，(B) のように一次独立な関数が 2 個以上付随するものを〈縮重〉（または〈縮退〉）固有値と称する．ただし，ここで関数が一次独立であるというのは次のような意味である．(2.27) や (2.25) のように微分方程式が未知関数の一次斉式になっているとき，これを線形微分方程式という．y が線形微分方程式の解であれば明らかに cy もまた解である．c は任意定数であるから，このような解は無数にある．また二つの解 y_1, y_2 がみつかったとすれば $c_1y_1+c_2y_2$ も解になる．このようにすでに得られた解の一次結合で表わされるような関数は新らしい解とは考えないことにする．そこで一般に関数 $y_1, y_2, \cdots, y_n$ があるとき，そのうちのどれもが他の関数の一次結合では表わせないとき，すなわち

$$c_1y_1+\cdots+c_ny_n=0$$

が $c_1=c_2=\cdots=c_n=0$ のとき以外は恒等的に成り立たないとき，$y_1, \cdots, y_n$ は一次独立であるという．固有値 λ に対する一次独立な固有関数の最大数 f を λ の〈縮退度〉という．

(B) の場合のような縮重固有値に対しては固有関数 y_1, y_2 は一義的には定まらない．

$$z_1=a_{11}y_1+a_{12}y_2,$$
$$z_2=a_{21}y_1+a_{22}y_2$$

を固有関数として取ってもよい．ただし $a_{11}, \cdots, a_{22}$ は

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \neq 0$$

であるような定数である．たとえば（B）の場合，（2.29）の代りに，

$$\left.\begin{aligned} \cos nx + i\sin nx = e^{inx}, \\ \cos nx - i\sin nx = e^{-inx} \end{aligned}\right\} \tag{2.30}$$

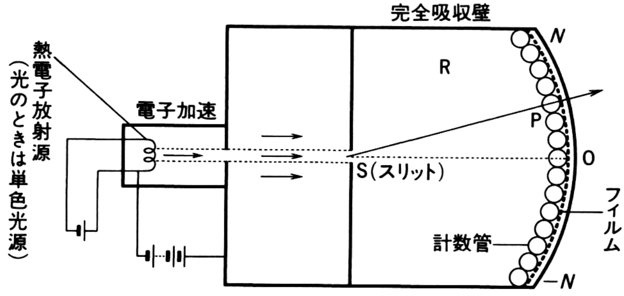
を二重縮重固有値 $\lambda = n^2$ の固有関数として採ることもできる．

Schrödinger 方程式（2.26）の場合にはエネルギー E の値は与えられた境界条件に対する固有値として決定される．すなわち〈ポテンシャル $U(x, y, z)$ の場における粒子のエネルギーの可能な値は方程式（2.25）に含まれるパラメタ E の特殊な値として定まる〉．その場合の〈固有関数 ψ は粒子がこの特定のエネルギー E をもつ状態を表わす〉と解釈される．この状態を〈エネルギー〉の〈固有状態〉，または〈量子状態〉あるいは〈定常状態〉という．

ここに記した Schrödinger 方程式の導き出し方は，一つの推量で，もちろん論理的の帰結ではない．一般に，自然科学の法則は，どれもまったく論理的に出てくるものではない．といって，実験結果だけから，まったく帰納的に導かれるものでもない．実験から暗示される推測，仮定に基づいて理論を作る．その結果が多くの実験と一致するものを与えれば，仮説は法則，原理として容認されるようになる．Schrödinger 方程式の場合も，この方程式の正しいことは，これから求めたエネルギーその他の物理量の値が，実験から求めたものと一致することによって保証される．

2-6 状態関数 $\psi(x, y, z)$ の物理的意味づけ 以上述べたことから，原子のエネルギーが離散値をとることは，バイオリンや太鼓の音の振動数が特定の値に限られることの類推から理解されたと思うが，これは波動，振動の考え方で，光や物質の粒子性を説明することにならない．このことの基礎づけは，16 波動場の量子化で明らかになるのであるが，ここで波動関数 ψ と，粒子像との関係を簡単に触れておこう．

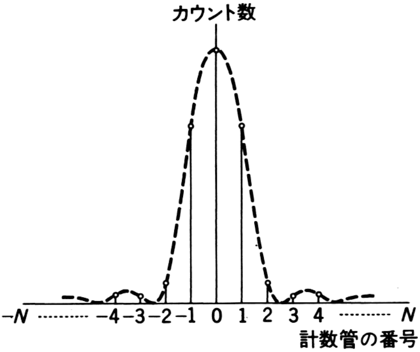
波の回折の実験装置で，スクリーンまたは乾板を置く場所に，$2N+1$ 個の計数管を並べて置く（2-6 図）．計数管というのは，光や電子がこれを通過するごとに，その数を数えて記録する器械である．計数管 P が働けば，光子または電子が P の管の体積 V の中にあったことがわかる．こうして測定したカウントの統計は 2-7 図のようになる．計数管の位置に，こんど



2-6 図

は写真のフィルムを置いて電子により感光させれば，点線で示したような黒化曲線が得られる．理想的感光現象では，定着後残る銀粒子の数は，衝突した粒子数に比例するとすれば，この二つの曲線が一致するのは当然である．

一方フィルムの黒化度は光の強度(エネルギー)に比例する．光波の振幅を ψ とすれば，その強度は ψ^2 に比例する．電子の場合をも含めれば，ψ は (2.26) の解として，一般に複素数になる：$\psi=u+iv$ (u, v は実数)．よって電子波の強度としては ψ の絶対値の2乗 $|\psi|^2=u^2+v^2\geqq 0$ をとるのがよさそうである．



2-7 図

2-6 図に R で示した空間で，$\psi(x, y, z)$ で表わされる停立波ができている[1]．R の中で計数管のカウントの大きい部分には，電子が居やすく，小さい所には，電子が居にくい．カウント数は，計数管の中に電子が来やすいか来にくいかの度合い，すなわち電子が存在する確率に比例する．フィルムの像から，これは計数管の体積 V に，$|\psi|^2$ の V の中でのある平

1) スリット S からは，いつも電子が流れこんでいるが，電子は壁または計数管(フィルム)に吸収されて停立波ができている．計数管を R の境界に置いたのは，中に入れると停立波が乱されるからである．古典電磁気学の電場測定のときと同じに考えれば，無限小の計数管を R のあらゆる点 (x, y, z) に動かしてカウントすれば，任意の点 (x, y, z) に対して，電子がそこに存在する確率 $|\psi(x, y, z)|^2 dV$ が求められるわけであるが，量子力学では観測問題と関連して，そういう理想化が原理的に可能かどうか疑わしい．

均値を掛けたものと考えられる．そこで計数管の体積 V を小さくしていった極限として，$|\psi(x, y, z)|^2 dV$ が，点 (x, y, z) を中に含む微小体積 dV の中に電子が存在する確率に比例することが推測される．

演習問題 2

1　ハミルトニアンが $H=\dfrac{p^2}{2m}+\dfrac{m\omega^2}{2}x^2$ で与えられる系について，Hamilton の正準方程式を作りこれを解け．この系は x および p が時間について単振動をするので〈調和振動子〉と呼ばれる．

2　中心力場では，角運動量 $\mathbf{l}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}=m\mathbf{r}\times\mathbf{v}$ が一定で，軌道面に垂直であること，従って，$l_z/|\mathbf{l}|$ は，軌道面の法線と z 軸との間の角の cosine であることを示せ．

3　一次元に伝わる波の方程式，

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}=c^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

は，$x-ct=\xi$, $x+ct=\eta$ と置けば，

$$\frac{\partial^2 u}{\partial\xi\partial\eta}=0$$

となる．この方程式の一般解は $u=f(\xi)+g(\eta)$ である．この結果を物理的に解釈せよ．

4　球座標 r, θ, φ を用い，u が r, t だけの関数 $u(r, t)$ だとすれば，

$$\frac{\partial u}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial x}=\frac{\partial u}{\partial r}\frac{x}{r},\qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}=\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\frac{x^2}{r^2}+\frac{\partial u}{\partial r}\left(\frac{1}{r}-\frac{x}{r^2}\frac{x}{r}\right),\ \cdots \quad \text{により，}$$

$\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 u}{\partial z^2}=\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{\partial u}{\partial r}=\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}(ru)$ となり，$ru=v$ と置けば，波動方程式は，前題と同じ形

$$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}=c^2\frac{\partial^2 v}{\partial r^2}$$

になる．これを解いて，その結果の意味を説明せよ．波の強さは，r に対してどういう変化をするか？

5　方程式 (2.27) に対して，境界条件を (A′) $x=0$ および $x=\pi$ で $\dfrac{dy}{dx}=0$ とすれば，固有値，固有関数はどうなるか？

6　調和振動子に対し Schrödinger 方程式を作り，α を適当にとることにより $\psi=e^{-\alpha x^2}$, $xe^{-\alpha x^2}$ が $x\to\pm\infty$ で $\psi\to 0$ の条件を満たす固有関数であることを示し，これらに対する固有値を求めよ．

3　量子力学の基本法則

前節のエネルギーおよび波動関数に関する考察を一般化して，これをあ

らゆる物理的量に拡張し，その数学的記述および物理的解釈を確立することにより，量子力学の理論体系が整えられるのであるが，その結果は数学的にも難解な点が少くなく，またあまり抽象的な記述となって，本書の目的にそわないおそれがあるので，ここでは量子物理学の理解に必要な程度で，基本法則に対する簡単な説明的叙述を試みることにする．最初，粒子が1個ある場合について考察する．ただしここに粒子というのは古典物理学的の質点を模型とする文字通りの粒をいうのではなく，電子とか原子とかいうように，我々が原子物理学的実験をする際に研究の対象となっているものを指すので，正確には‘物理的形象’というようなむずかしい言葉を用いるべきであろうが，我々は粒子像の表象になれているから，仮に‘粒子’の名をもってこれを表現することにする．

3-1 状態関数 エネルギーの固有状態が，その固有関数 $\psi(x, y, z)$ で表わされたのと同様に，量子力学においては，

3-A 粒子の力学的状態は，一般には複素数値をとる[1]，座標 x, y, z の関数 $\psi(x, y, z)$ により表わされる．

ただし $\psi(x, y, z)$ は粒子の存在する空間，例えば全空間，あるいは与えられた容器の内部等で定義されている一価連続関数である．以下この空間領域を R と記す．

この状態関数 ψ の物理的意味は，前節の終りに記したことから，

3-B $|\psi(x, y, z)|^2 dV$ は，点 (x, y, z) を含む微小体積 dV の中に粒子が存在する相対確率を表わす．

すなわち，点 $P_1(x_1, y_1, z_1)$, $P_2(x_2, y_2, z_2)$ を含む微小体積を dV_1, dV_2 とすれば，$|\psi(x_1, y_1, z_1)|^2 dV_1 : |\psi(x_2, y_2, z_2)|^2 dV_2$ が，粒子が dV_1, dV_2 の中に存在する確率の比を表わす．

3-2 力学的量 粒子の状態を表わす関数 ψ の意味はわかったが，粒子に付随したいろいろの力学的量，例えば，運動量，角運動量のようなものはどう表わされるか？ これもエネルギーの場合から類推して，次のよ

1) 例えば $e^{ix}=\cos x+i\sin x$ のように $\psi(x, y, z)=u(x, y, z)+iv(x, y, z)$ で，u, v が x, y, z の実関数であること．(x, y, z は実数である．) したがって，ψ のかわりに，二つの実関数 u, v を用いて記述することも可能であるが，そうすると式が複雑になって，見通しが悪くなる．複素数値を取ることの理由については 3-C を参照せよ．

うな一般法則に到達する．

エネルギー（2.4）と同様，任意の〈力学的量 A は，一般に粒子の座標と，その運動量の成分の関数として表わされる〉：

$$A=A(x, y, z;\ p_x, p_y, p_z). \tag{3.1}$$

この表式において，（2.24）の置き換え

$$p_x \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial x},\quad p_y \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial y},\quad p_z \to -i\hbar\frac{\partial}{\partial z} \tag{3.2}$$

を行なえば，量 A に対して，状態関数 ψ に作用する〈演算子〉（または〈作用素〉ともいう）

$$A\left(x, y, z;\ -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{3.3}$$

が得られる[1]．たとえば角運動量

$$\mathbf{L}=\mathbf{r}\times\mathbf{p} \qquad (\times\ \text{はベクトル積}) \tag{3.4}$$

の x, y, z 成分：

$$L_x=yp_z-zp_y,\qquad L_y=zp_x-xp_z,\qquad L_z=xp_y-yp_x \tag{3.5}$$

に対しては，次の演算子が対応する：

$$L_x \to -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right),\quad L_y \to -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$
$$L_z \to -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{3.6}$$

ここに演算子 A というのは，〈一つの関数 $\psi(x, y, z)$ に作用して，他の関数 $\psi'(x, y, z)$ を作り出す〉働きをするもの，あるいは〈ψ に対して，ψ' を定まった方法で対応させる〉もの：

$$\psi \to \psi'=A\psi \tag{3.7}$$

をいう．数の掛け算，微分および積分の演算などがこれに属する．例えば上記の演算子 L_x においては，この対応は

$$\psi \to \psi'=L_x\psi=-i\hbar\left(y\frac{\partial\psi}{\partial z}-z\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)$$

である[2]．p_x，p_y，p_z に対する演算子（3.2）が虚数単位 i を含んでいる

1）（3.2）はマクロ世界の言語をミクロ世界の言語に翻訳するときの辞書，あるいは暗号のコードのようなものである．全世界の物理学がかかってこの簡単なコードを解読するのに，1/4 世紀を要した．しかし，わかってしまえば，誰でも暗号で書いた文章が読める．読者は早くこの翻訳になれるようにしてほしい．

2）量とこれを表わす演算子に同じ文字を使用することは混同のおそれがないこともないが，後者は前者の数学的表現であるから強いて区別する必要はあるまい．（古典力学で量とこれを表わす数値，あるいは関数に対し同じ文字を使うのと同様である．）

から，〈状態関数 $\psi(x, y, z)$ は一般に複素数の値をとる.〉[1] 従って以下数という場合には，特に断りがなければ，一般に複素数を意味する．そこで量子力学においては，

3-C 〈力学的量 A は座標の複素数値関数 $\psi(x, y, z)$ に作用する演算子で代表される．この演算子は，量 A の古典力学的表式において，運動量成分に (3.2) の代入を行なったものである〉[2].

これだけではただしあまり漠然として，具体的の量を表わすのに取り止めが無さ過ぎるが，実はこのほかにさらに次の制限が付け加わるのである．その一つは，

3-D 〈演算子 A は一次(または線形)演算子である〉．換言すれば，

(i) 〈ψ が A により ψ' に変わるならば，c を任意の複素定数とするとき，$c\psi$ は A により $c\psi'$ に変わる〉:

$$A(c\psi)=cA\psi. \tag{3.8}$$

(ii) 〈ψ_1, ψ_2 が A により ψ_1', ψ_2' に変わるときには，$\psi_1+\psi_2$ は $\psi_1'+\psi_2'$ に変わる〉:

$$A(\psi_1+\psi_2)=A\psi_1+A\psi_2. \tag{3.9}$$

前記の数の掛け算，微分，積分などはこの性質をもつが，これに反して，例えば $\psi\to\psi'=\psi^2$ のような演算，すなわち ψ からその2乗を作り出すような演算子は一次演算子ではない．上にあげた H, L_z などが一次演算子であることは容易に確かめられる．

(3.8), (3.9) から，c_1, c_2 を定数として，

$$A(c_1\psi_1+c_2\psi_2)=c_1A\psi_1+c_2A\psi_2, \tag{3.10}$$

あるいはもっと一般に

$$A(c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n)=c_1A\psi_1+c_2A\psi_2+\cdots+c_nA\psi_n,$$

すなわち

$$A\left(\sum_k c_k\psi_k\right)=\sum_k c_kA\psi_k \tag{3.11}$$

を得る ($c_1, c_2, \cdots, c_n$ は複素定数).

3-3 固有状態 以上のことから，量子力学では力学的量が一次（また

---

1) $\psi(x, y, z)$ は複素数であるが，自変数 x, y, z は実数である．自変数も複素数である複素関数(その一種の解析関数)と混同しないように.

2) 量子力学では運動量と座標とが交換しないので，単に (3.2) を代入するだけでなく，対称化などの操作を要することもある.

は線形）演算子として表現されることがわかったが，その量を適当な実験により測定したら，どういう数値を得るか，すなわち量 A のとり得る可能な値いかんが，次の問題になる．これに対して，前節の終りに，エネルギーの取り得る値が方程式（2.26）の固有値として定まることを知った．これを一般化して，

3-E　〈量 A の取り得る値 a は，方程式：

$$A\psi=a\psi \tag{3.12}$$

の，適当な境界条件に対する固有値として決定される．〉境界条件は，一般に言えば，〈粒子の存在する空間 R の任意の有限部分 D について，ψ の絶対値 2 乗の積分：

$$\int_{\mathrm{D}}|\psi|^2 dV \tag{3.13}$$ [1]

が有限である〉という要求で表わされる．これは（3.13）が，粒子が D の中に存在する相対確率を表わすこと：**3-B** から当然の要求と思われる．〈固有関数 ψ は量 A が値 a を取るときの状態を表わす〉．これを〈量 A の固有状態〉という．

このようにして，固有値問題が量子力学における重要な数学的課題として登場し，あらゆる問題に対して，まずその解決が必要になってくることの理由が了解される．

3-4　規格化

（3.8）により，ψ が A の固有関数であれば，$c\psi$ もまた同じ固有状態を表わす：$A(c\psi)=cA\psi=ca\psi=a(c\psi)$．よって[2]

3-a〈ψ と，これに定数 c を掛けたもの：$c\psi$ とは同じ状態を表わす〉．

このことを利用して，粒子の存在する空間の全領域 R に沿っての積分 $\int|\psi|^2 dV$ が収束するときには，ψ に適当な定数を掛けて，その値を 1 にすることができる．それには

$$\int|\psi|^2 dV=C \quad (>0)$$

であるとき，ψ の代りに $\psi/\sqrt{C}$ をとればよい．そのように $|\psi|^2$ の積分を 1 にするように ψ の定数因子を定めることを〈規格化〉，規格化するために乗ずべき数 $N=1/\sqrt{C}$ を〈規格化因数〉と呼んでいる．ただし関数

1）（3.13）は Hilbert 空間の拡張のようであるが，量子力学としては，局所可積分［（3.13）で $|\ |^2$ の肩の 2 を取る］の方が，distribution への拡張のためよいのかもしれない．

2）これは任意の ψ が何かの物理的量の固有状態を表わすことを仮定している．

ψを規格化しても，絶対値1の因数だけは不定である．すなわちrを実数として $c=e^{ir}$ を掛けても ψ の規格化の条件は破れない．あるいは〈状態関数の振幅は定まるが，位相は定まらない〉といってもよい．以下，可能な場合には常に ψ を規格化することとし，一々これを断らない．

3-B′ 規格化された ψ を用いる際には，

〈3-B において $|\psi|^2dV$ を絶対確率と解釈することができる〉．その意味で $|\psi|^2$ を〈確率密度〉という．また，光波に対するアナロジーから ψ を〈確率振幅〉ということがある．

3-5 縮退

3-b 〈$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ が量 A の一つの固有値 a に属する固有関数であるときには，$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n$ もまた同じ固有値に属する固有関数である〉:

(3.11) により，

$$A\psi=A\sum_k c_k\psi_k=\sum_k c_kA\psi_k=\sum_k c_ka\psi_k=a\sum_k c_k\psi_k=a\psi.$$

前節の例で示したように，方程式 (3.12) を満足する独立な関数が（定数因数を除き）1個に限ることもあれば，2個以上あることもある．前者を〈単一状態〉，後者を〈縮退（または縮重）状態〉という．縮退状態に対しては

$$c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_k\psi_f=0 \tag{3.14}$$

を恒等的に満足する $c_k(k=1, 2, \cdots, f)$ が0に限るような，すなわち一次的独立な固有関数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_f$ の最大数 f をその〈縮重度〉といい，その状態は〈f 重に縮退している〉という．

3-6 エルミット性 我々が観測によって得られる値は実数でなければならないから，量を表わす演算子に対する第二の制限として，(3.12) の〈固有値 a は実数であることを要する〉．いま ψ, φ を A の固有値 a に対する二つの固有関数とすれば，$A\psi=a\psi$, $\overline{A\varphi}=\overline{a\varphi}$ である．ただし $\bar{z}$ は複素数 z の共役複素数: $z=x+iy$ に対し $\bar{z}=x-iy$ を表わす[1)]．実数 a に対しては $\bar{a}=a$ である．上式の第一に $\bar{\varphi}$，第二に ψ を掛けて積分すれ

1) $\bar{z}z=x^2+y^2=|z|^2$，物理の本では $\bar{z}$ を（多分印刷の便宜のため）z^* と書いたものが多い．

ば，右辺は相等しいから，次の関係を得る：

$$\int \bar{\varphi} A\psi\, dV = \int \overline{A\varphi}\psi\, dV. \tag{3.15}$$

一般に任意の関数 φ, ψ に対して (3.15) が成り立つとき，演算子 A はエルミット演算子または自己随伴（あるいは自己共役）演算子であるという．そこで，次の要請をもうける：

3-F 〈力学的量を代表する演算子はエルミット演算子である〉．

例えばエネルギーを表わす演算子 H がこの条件を満たすことは次のようにして証明される．運動エネルギーに対しては，これに含まれる演算子 $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}$ を例にとれば，部分積分により，

$$\int \frac{\partial^2 \bar{\varphi}}{\partial x^2}\psi\, dV = \iint \left[\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}\psi\right]_{x=-\infty}^{x=+\infty} dydz - \int \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}\, dV.$$

φ, ψ およびその微分係数が $x=\pm\infty$ で0になると仮定すれば，第1項は0，第2項はさらに部分積分により，

$$-\int \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}\, dV = -\iint \left[\bar{\varphi}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]_{x=-\infty}^{x=+\infty} dydz + \int \bar{\varphi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\, dV$$
$$= \int \bar{\varphi}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}\, dV.$$

まったく同様にして $\dfrac{\partial^2}{\partial y^2}$，$\dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ のエルミット性が証明される．ポテンシァル・エネルギーについては，$U(x, y, z)$ が実数であるから特に証明を要さないであろう．角運動量についても，部分積分により同じようにエルミット性が証明される．

ただし，そのためには適当な境界条件が必要なことを，いつも心に止めておくことがたいせつである．

演算子のエルミット性から得られる結果を述べるのに，二つの関数の〈スカラー積（または内積）〉を定義して置くのが便利である[1]．φ, ψ を空間 R における任意の連続関数とし，積分

$$\int \bar{\varphi}\psi\, dV$$

を φ と ψ のスカラー積と呼び，(φ, ψ) と記す．定義から明らかなように

1) このような幾何学的の言葉を用いるのは，ψ を関数空間におけるベクトルと考えることができることによる．本書ではこのような表現を避けたが，興味ある方は，山内恭彦：物理数学（岩波書店）II §40，を参照されたい．固有関数のことも，固有ベクトルと呼ばれることが多い．

スカラー積は次の性質をもつ[1]:

(i) $$(\psi, \varphi)=\overline{(\varphi, \psi)}, \tag{3.16}$$

(ii) $$(c\varphi, \psi)=\bar{c}(\varphi, \psi), \quad (\varphi, c\psi)=c(\varphi, \psi), \tag{3.17}$$

(iii) $$\left.\begin{aligned}(\varphi_1+\varphi_2, \psi)&=(\varphi_1, \psi)+(\varphi_2, \psi),\\ (\varphi, \psi_1+\psi_2)&=(\varphi, \psi_1)+(\varphi, \psi_2).\end{aligned}\right\} \tag{3.18}$$

(ii), (iii) から,

$$\begin{aligned}\left(\sum_j a_j\varphi_j,\ \sum_k b_k\psi_k\right)&=\sum_j \bar{a}_j\left(\varphi_j,\ \sum_k b_k\psi_k\right)\\ &=\sum_{j,k}\bar{a}_j b_k(\varphi_j, \psi_k).\end{aligned} \tag{3.19}$$

特に (ψ, ψ) は ψ の規格化の際に現われた積分:

$$(\psi, \psi)=\int\bar{\psi}\psi dV=\int|\psi|^2 dV>0 \qquad (\psi\neq 0) \tag{3.20}$$

で, その平方根

$$\|\psi\|=\sqrt{(\psi, \psi)} \tag{3.21}$$

を ψ の〈ノルム〉という[2].

3-7 固有関数の直交性

3-7 固有関数の直交性 〈定義. $(\varphi, \psi)=0$ のとき, 関数 φ と ψ とは直交するという.〉

$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ が直交関数系をなす: $(\psi_j, \psi_k)=0$ $(j\neq k)$ なるときには, これらの関数は一次的独立である. それは $c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n=0$ において, 左辺の関数と $\psi_j (j=1, 2, \cdots, n)$ とのスカラー積を作ってみると, $c_j(\psi_j, \psi_j)=0$. 従って $c_j=0$ $(j=1, 2, \cdots, n)$ を得るからである.

スカラー積の記号を用いれば, エルミット性の条件は

$$(A\varphi, \psi)=(\varphi, A\psi) \tag{3.22}$$

と書かれる.

この条件の帰結として,

3-c 〈a_1, a_2 を一次エルミット演算子 A の異なる固有値とすれば, これらに属する固有関数 ψ_1 と ψ_2 とは直交する.〉

証明: $A\psi_1=a_1\psi_1$, $A\psi_2=a_2\psi_2$. 第一の共役方程式: $\overline{A\psi_1}=\overline{a_1\psi_1}=a_1\bar{\psi}_1$ に

1) x, y, z の関数として表わされない状態関数が後にでてくるが(たとえばスピン関数), その場合は, 状態関数 φ, ψ につき内積 (φ, ψ) という数が定義されていて, (3.16), (3.17), (3.18), (3.20) の性質をもつものとする.

2) ψ をベクトルと考えたとき, その大きさ(長さ)に当たる.

ψ_2，第二に $\bar{\Psi}_1$ を掛けて積分すれば，

$$(A\psi_1, \psi_2)=a_1(\psi_1, \psi_2), \qquad (\psi_1, A\psi_2)=a_2(\psi_1, \psi_2).$$

しかるに A はエルミットであるから，$(A\psi_1, \psi_2)=(\psi_1, A\psi_2)$．よって上の二つの方程式を引算して，

$$(a_1-a_2)(\psi_1, \psi_2)=0$$

を得る．しかるに仮定により $a_1 \neq a_2$ であるから，$(\psi_1, \psi_2)=0$.

縮退固有値に属する固有関数 $\varphi_1, \varphi_2 \cdots, \varphi_f$ については，同一固有値に属するから，上記の直交性は必ずしも成り立つと限らないが，**3-b** を利用して，これらの関数を直交化することができる[1]．それにはまず $\psi_1=\varphi_1$ とし，次に φ_2 がこれに直交すれば $\psi_2=\varphi_2$ に取り，そうでないときには $\psi_2=c_1\varphi_1+c_2\varphi_2$ を $\varphi_1=\psi_1$ に直交するようにとる：

$$(\psi_1, \psi_2)=c_1(\varphi_1, \varphi_1)+c_2(\varphi_1, \varphi_2)=0,$$

$\varphi_k (k=1, 2, \cdots, f)$ が規格化されているとすれば，

$$c_1+c_2(\varphi_1, \varphi_2)=0$$

から $c_1 : c_2$ が定まり，さらに ψ_2 を規格化すれば，c_1 および c_2 が（絶対値1の因数を除き）決定される．同様に $d_1\varphi_1+d_2\varphi_2+d_3\varphi_3$ を ψ_1, ψ_2 に直交するように定めこれを規格化し，次々とこの操作を繰返し，最後に $p_1\varphi_1+p_2\varphi_2+\cdots+p_f\varphi_f$ を $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_{f-1}$ に直交するように $p_1, p_2, \cdots, p_f$ を定め，これを規格化して ψ_f とすれば，規格直交系が完成する (Schmidt の直交化).

よって，縮退固有値に対する固有関数を適当に選ぶことにより，次の定理を得る：

3-d　〈演算子 A の固有関数の全系は，規格直交系をなす〉[2]：

$$(\psi_j, \psi_k)=\int \bar{\Psi}_j \psi_k \, dV=\delta_{jk}=\begin{cases} 1, & (j=k) \\ 0. & (j \neq k) \end{cases} \tag{3.23}$$

このような規格直交系をとるにしても，縮退固有値に対する固有関数系は一義的には定まらない．その不定さの程度はどの位のものであるか？

縮退度 f の固有値に属する二組の正規直交の固有関数系を $\varphi_1, \varphi_2 \cdots, \varphi_f$ および $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_f$ とする：$(\varphi_r, \varphi_s)=\delta_{rs}$，$(\psi_j, \psi_k)=\delta_{jk}$．そうすれば，**3-b** により，

1)　山内恭彦：代数学及幾何学（共立出版）4章 §29 参照.
2)　(3.23) を満す関数系を正規直交系（orthonormal system）ともいう.

$$\varphi_r = \sum_{j=1}^{f} \alpha_{rj}\psi_j. \qquad (r=1, 2, \cdots, f) \tag{3.24}$$

従って，(3.19) により，

$$(\varphi_r, \varphi_s) = \left(\sum_j \alpha_{rj}\psi_j, \sum_k \alpha_{sk}\psi_k\right) = \sum_j \sum_k \bar{\alpha}_{rj}\alpha_{sk}(\psi_j, \psi_k).$$

故に

$$\sum_k \bar{\alpha}_{rk}\alpha_{sk} = \delta_{rs}. \qquad (r, s=1, 2, \cdots, f) \tag{3.25}$$

このような関係を満足する係数 α_{rj} を持つ一次変換 (3.24) を (f 次元の) ユニタリ変換という[1]. よって，

3-e 〈同一固有値に属する規格直交固有関数系はユニタリ変換の範囲で不定である〉.

3-8 完備性 ここでもう一度前節で取扱った固有値問題の例に戻る. これは演算子 $A=-\dfrac{d^2}{dx^2}$ に対する固有値問題: $A\psi=\lambda\psi$, でその (A), (B) の場合における固有値 n^2 に対する固有関数:

(A) $\sin x,\ \sin 2x,\ \cdots,\ \sin nx,\ \cdots\cdots \quad (0\leq x\leq \pi)$

(B) $1,\ e^{ix},\ e^{-ix},\ e^{2ix},\ e^{-2ix},\ \cdots,\ e^{inx},\ e^{-inx},\ \cdots\cdots \quad (0\leq x\leq 2\pi)$

が (与えられた x の区間で) 直交系をなすことは，Fourier 級数の理論でよく知れていることで，容易に確かめることができる. これを規格化するには (A), (B) に対してそれぞれ $\sqrt{2/\pi}$, $1/\sqrt{2\pi}$ を乗ずればよい. さらに Fourier 級数論の示すところによれば，(A), (B) の関数系は，それぞれの区間における連続関数を，平均において，いくらでも精確に近似することができる，いわゆる〈完備系〉をなす[2]. これと同様に量子力学における量 A の固有関数の一次結合:

$$c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots + c_n\psi_n$$

により，n を十分大きくとれば，空間 R における任意の連続関数[3] f を，いくらでも精確に平均において近似することができる，すなわち

$$F = \int |f - \sum_{k=1}^{n} c_k\psi_k|^2 dV \tag{3.26}$$

1) "代数学及幾何学" 6章 §36.
2) "代数学及幾何学", 4章 §40.
3) 一般には，2乗可積分の関数.

をいくらでも小さくすることができると予想される．実際に現われる量については，個々の場合につきこのことが数学的に証明される場合が多いが，これを一般に証明するには，演算子 A，境界条件にさらに適当な制限が必要になり，これを簡単に言い表わすことは困難であるので，

3-G 〈量 A に対する固有関数の全系は完備系をなす〉

ことを別の要請として設けることにする．

このような完備直交系 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots$ により R で与えられた関数 $f(x, y, z)$ を最もよく平均において近似するには，〈展開係数〉$c_1, c_2, \cdots, c_n, \cdots$ をどう取ればよいか？　それには（3.26）の積分 F の値を極小にするように定めればよい．

$$|f-\sum_k c_k\psi_k|^2=\left(\bar{f}-\sum_j \bar{c}_j\bar{\psi}_j\right)\left(f-\sum_k c_k\psi_k\right)$$

$$=\bar{f}f-\bar{f}\sum_k c_k\psi_k-f\sum_j \bar{c}_j\bar{\psi}_j+\sum_j\sum_k \bar{c}_j c_k\bar{\psi}_j\psi_k$$

の積分は，ψ_k の規格直交性を用いれば，

$$F=(f,f)-\sum_k\{c_k(f,\psi_k)+\bar{c}_k(\psi_k,f)\}+\sum_k \bar{c}_k c_k$$

となるから，これを極小にするように c_k，$\bar{c}_k$ を定めるための条件：

$$\frac{\partial F}{\partial c_k}=0,\quad \frac{\partial F}{\partial \bar{c}_k}=0$$

から[1]，$(f, \psi_k)=\bar{c}_k$．$(\psi_k, f)=c_k$ を得る．前者は後者の共役複素数であるから，〈展開係数は

$$c_k=(\psi_k, f)\qquad (k=1, 2, \cdots, n) \tag{3.27}$$

により定まる〉．これを F に代入すれば，

$$F=(f,f)-\sum_{k=1}^{n}|c_k|^2.$$

1）F が $z=x+iy$ および $\bar{z}=x-iy$ の関数であるときには，x および y が各個独立に変わるから，F の極値は

$$\frac{\partial F}{\partial x}=\frac{\partial F}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial x}+\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}\frac{\partial \bar{z}}{\partial x}=\frac{\partial F}{\partial z}+\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}=0,$$

$$\frac{\partial F}{\partial y}=\frac{\partial F}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial y}+\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}\frac{\partial \bar{z}}{\partial y}=i\left\{\frac{\partial F}{\partial z}-\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}\right\}=0$$

から求められ，これが $\frac{\partial F}{\partial z}=0$，$\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}=0$ と同等なことは明らかである．かつ F が x，y の実関数であるときには，

$$\frac{\partial F}{\partial z}=\frac{1}{2}\left\{\frac{\partial F}{\partial x}-i\frac{\partial F}{\partial y}\right\}=\frac{1}{2}\overline{\left\{\frac{\partial F}{\partial x}+i\frac{\partial F}{\partial y}\right\}}=\frac{\partial F}{\partial \bar{z}}.$$

従って上の二つの条件の中，一方が成り立てば他は自然に満足される．

完備系に対しては，n を大きくとることにより，F はいくらでも小さくなる．すなわち

$$\sum_{k=1}^{\infty}|c_k|^2=(f,f). \tag{3.28}$$

これを〈完備性の関係〉という．特に〈f が規格化されているときには，完備性の関係は

$$\sum_{k=1}^{\infty}|c_k|^2=1 \tag{3.29}$$

となる．〉

この場合，f に適当な制限を設けなければ，R のすべての点 (x, y, z) で

$$f(x,y,z)=\sum_{k=1}^{\infty}c_k\psi_k(x,y,z)$$

が成り立つとは限らないが，$\|f\|=0$ なら $f=0$，従って $\|f-g\|=0$ ならば $f=g$ と考えることにすれば，$\|f-\sum_k c_k\psi_k\|=0$ のとき，

$$f=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots\cdot \tag{3.30}$$

と書くことが許される[1]．

さらに，

3-f 〈完備系のすべての関数と直交する関数は 0 以外にない．〉

ことが示される．何となれば，そのような関数 φ に対しては，$c_k=(\psi_k,\varphi)=0$ がすべての k につき成り立つから

$$\|\varphi\|^2=(\varphi,\varphi)=\sum_k|c_k|^2=0.$$

このことから関数 f は，完備規格直交系 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots\cdot$ に対する展開係数

$$c_1,\ c_2,\ \cdots,\ c_n,\ \cdots\cdot$$

によって表わすことができる[2]．

---

1) $f(x)$ が x で有限の飛躍をするとき，すなわち $\lim_{\varepsilon\to 0}f(x\pm\varepsilon)$ が一致しないときに，右辺は連続関数であるから，そこではこの式は成立しない．そのときは，右辺は $f(x)$ の平均値

$$\frac{1}{2}\{f(x-0)+f(x+0)\}$$

を表わす．また区間の両端で $f(x)$ が境界条件を満足しないときには，境界点では (3.30) は成立しない．しかし，平均としては = が成り立つ．量子力学ではこの意味の等号で十分である．

2) 例えば，周期電圧 $V(t)$ をブラウン管上に描きだした曲線が $f(t)$ に，その周波数スペクトルが $c_1, c_2, \cdots\cdot$ に当たる．どちらを V の表現として使うかは，目的によってきまることで，都合のよい方を取ればよい．

前に述べた縮重固有値に対する固有関数系の不定性は展開係数にどのような影響を持つであろうか？

いま a_n を f 重の固有値とし，これに属する二組の正規直交固有関数系を，二重添字をつけて

$$\varphi_{n1}, \varphi_{n2}, \cdots, \varphi_{nf}; \qquad \psi_{n1}, \psi_{n2}, \cdots, \psi_{nf}$$

とする．これらはユニタリ変換

$$\varphi_{nr} = \sum_j \alpha_{rj} \psi_{nj}$$

で結び付けられていることは既述の通りである．任意の連続関数の，これらの固有関数に対する展開係数は，それぞれ

$$b_{nr} = (\varphi_{nr}, f), \qquad c_{nj} = (\psi_{nj}, f)$$

で与えられる．いま a_n 以外の固有値に対する固有関数はそのままにして，a_n に対するものだけを ψ_{nj} から φ_{nr} に変えたとすれば，完備性の関係式により

$$(f, f) = \sum_k{}' |c_k|^2 + \sum_j |c_{nj}|^2 = \sum_k{}' |c_k|^2 + \sum_r |b_{nr}|^2,$$

ただし $\sum_k{}'$ は，固有値 a_n に対するものを除いて加える意味である．これから

$$\sum_r |b_{nr}|^2 = \sum_j |c_{nj}|^2, \tag{3.31}$$

すなわち

3-g 〈縮重固有値に対しては，展開係数の絶対値二乗の和が一義的に定まる〉

ことが知れる．

以上をもって量子力学の基本法則の大体の叙述を終わる．かなり抽象的で，はじめてこの理論に接する読者には親しみにくい点もあったと思うが，一度に全部これを理解してしまう必要はない．以下の物理的問題の取扱いに際し，具体的の例につき要り用なときに，その都度繰返して参照されれば段々にその内容が明らかになってくるであろう．ここにそれらを一括したのは必ずしも論理的の順序を追ったためではなく，ただ記述の便宜，体裁のために過ぎない．

物理学の理論は，まったく論理的，必然的に導かれるものではなくて，自然現象の説明に適するように構成されるものである．その正否は，この理論から導きだされる結論を実験結果と照らし合わせて検証される．新し

くこの理論に接するとき，すぐには親しみのあるものとなりにくいが，II以下の実際の問題につき，これを度々適用しているうちに，その内容も段段に理解されるようになるであろう．

3-9[1] 連続固有値 以上は固有値が $n=1,2,\cdots\cdots$ で示されるような離散値，言い換えれば固有値の数が有限個か，たかだか可算無限（countable）の場合につき考えてきた．固有値が連続値 k をとるときにも，今までの大体の考え方はそのまま使えるが，表現に幾分の修正を要する．このことを簡単に記しておこう．要点は，離散値 n に対する加え算を，連続変数 k に対する積分で置き換えることである．

運動量 $p_x=-i\hbar\partial/\partial x$ の $-\infty<x<+\infty$ における固有関数を求める．

$$p_x\psi=-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}=\lambda\psi \tag{3.32}$$

の解は $\psi=Ce^{\frac{i\lambda x}{\hbar}}=Ce^{ikx}$ ($k=\lambda/\hbar$, C は定数）で，x 方向に伝わる平面波を表わす，この場合，$|\psi|^2$ の有限区間 (a,b) における積分は $|C|^2(b-a)$ であるから，これが有限であるためには k の値に何の制限もいらない．よって固有値 λ は連続である：$-\infty<k<+\infty$．こういう場合につき，展開定理，完備性はどのように表わされるかを考えてみよう．

(2.30) は $(0,2\pi)$ で正規直交系を作っているが，$e^{\pm inx}(=\cos nx\pm i\sin nx)$ は 2π の周期を持つから，区間を $(-\pi,\pi)$ としてもさしつかえない．そこで x の代わりに $\pi x/L$ と置けば，$(-L\leq x\leq L)$ における正規直交系

$$\psi_n(x)=\frac{1}{\sqrt{2L}}e^{\frac{in\pi}{L}x} \qquad (\,n=0,\ \pm1,\ \pm2,\cdots\cdots\,)$$

が得られ，同じ区間で定義された関数 $f(x)$ は，これらによって

$$f(x)=\sum_{n=-\infty}^{\infty}(\psi_n,f)\psi_n(x)=\frac{1}{2L}\sum_{n=-\infty}^{\infty}e^{\frac{in\pi}{L}x}\int_{-L}^{L}f(\xi)e^{-\frac{in\pi}{L}\xi}\,d\xi \tag{3.33}$$

のように表わされる．ここで

$$\frac{n\pi}{L}=k,\qquad \Delta k=\frac{\pi}{L}\qquad \left(\frac{1}{2L}=\frac{\Delta k}{2\pi}\right)$$

とおけば，(3.33) は

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\sum_k e^{ikx}\Delta k\int_{-L}^{L}f(\xi)e^{-ik\xi}\,d\xi$$

と書ける．$L\to\infty$ の極限で，これは（3-1 図を参照，テレビの画像を想い起こせ！）

$$f(x)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ikx}\,dk\int_{-\infty}^{\infty}f(\xi)e^{-ik\xi}\,d\xi \tag{3.34}$$

となると考えられる．事実 $f(x)$ が適当な条件，たとえば

$$\int_{-\infty}^{\infty}|f(\xi)|\,d\xi<\infty \tag{3.35}$$

を満足すれば，(3.34) が成り立つことが証明され，〈Fourier の積分定理〉の名で知られている．(3.34) は

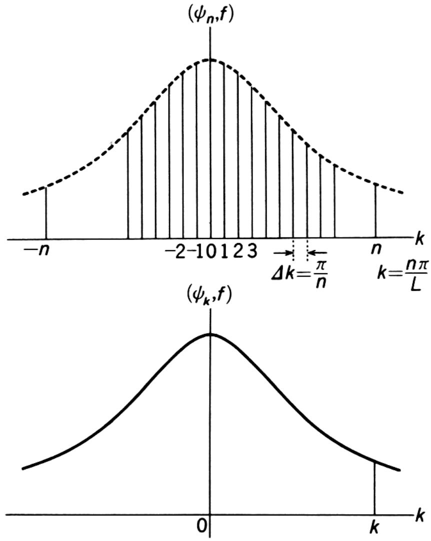
1) 最初はとばしてもよい．

$$\psi_k(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ikx}\quad(-\infty<k<\infty) \tag{3.36}$$

とすれば，

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}(\psi_k,f)\psi_k(x)\,dk \tag{3.37}$$

と書かれ，整数値をとる n に関する加え算 $\sum_{n=-\infty}^{\infty}$ が，連続値をとる k に関する積分 $\int_{-\infty}^{\infty}dk$ で置き換えられているだけで，(3.33) と同じ内容を表わしている．物理的に考えれば (3.34) は関数 $f(x)$ をあらゆる波数 k の平面波 e^{ikx} の重ね合わせとして表わしたものである．



3-1 図

(3.34) を二つに分けて，

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}F(k)e^{ikx}dk,\qquad F(k)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)e^{-ikx}dx \tag{3.38}$$

と書いて，$F(k)=\mathfrak{F}\{f(x)\}$ を $f(x)$ の〈Fourier 変換〉，$f(x)=\mathfrak{F}^{-1}\{F(k)\}$ を〈Fourier の逆変換〉という．x を時間 t とすれば，$F(k)$ は波形 $f(t)$ の周波数分解における周波数 k に対する成分に当たる．$\hbar k=p$ の関係により，k の代わりに運動量の値 p を使えば，(3.38) は

$$f(x)=\int_{-\infty}^{\infty}g(p)e^{\frac{ipx}{\hbar}}dp,\qquad g(p)=\frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{\infty}f(x)e^{-\frac{ipx}{\hbar}}dx \tag{3.39}$$

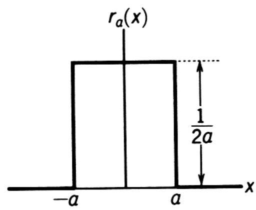
と書かれる．

(3.38) の応用として，3-2 図 に示したような関数 (矩形波)

$$\left.\begin{aligned}r_a(x)&=1/2a\quad(|x|<a),\\&=0\qquad(|x|>a)\end{aligned}\right\} \tag{3.40}$$

を考えてみよう．その Fourier 変換は

$$\varphi_a(k)=\frac{1}{2\pi}\cdot\frac{1}{2a}\int_{-a}^{a}e^{-ikx}dx=\frac{1}{2\pi}\frac{\sin ka}{ka} \tag{3.41}$$



3-2 図

となる．$a\to 0$ で $\varphi_a(k)\to 1/2\pi$ (周波数分布が一定，white spectrum といわれる) になり，

$$r_a(x)\to\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{ikx}dk \tag{3.42}$$

を得る．この右辺は積分の普通の意味では収束しない．事実 $a\to 0$ で $r_a(x)$ は $x\neq 0$ で 0，$x=0$ で無限大となり，普通の意味の関数ではない．しかし，$f(x)$ が $x=0$ の付近で連続とすれば，

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) r_a(x) dx = \int_{-a}^{a} f(x) r_a(x) dx = f(\xi) \cdot \frac{1}{2a} \int_{-a}^{a} dx = f(\xi)$$

（$|\xi| < a$，積分の第一平均値定理）

であるから，a を小さくとれば，これと $f(0)$ との差はいくらでも小さくなる：

$$\lim_{a \to 0} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) r_a(x) dx = f(0).$$

ここで極限記号と積分記号を交換して，$\lim_{a \to 0} r_a(x) = \delta(x)$ と書けば，

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0), \tag{3.43}$$

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk \tag{3.44}$$

が形式的に得られる．(3.44) を Dirac の〈デルタ（delta）関数〉という．これを数学的に厳密にするには，〈超関数（distribution）〉の理論が要り用になるが，それによれば，普通の関数と同様に取り扱ってもだいたい差支えないことがわかる[1]．

δ 関数を使えば，(3.33) から，

$$\sum_n \bar{\varphi}_n(x) \psi_n(\xi) = \delta(x - \xi) \tag{3.45}$$

となり，これをもって関数系 $\{\psi_n(x)\}$ の〈完備性の条件〉とすることができる．これは連続固有値に対しては，n に関する加え算の代りに，k に対する積分が置き換わるだけで，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \bar{\varphi}_k(x) \psi_k(\xi)\, dk = \delta(x - \xi) \tag{3.46}$$

となる．関数系 (3.36) に対しては，これは (3.44) からすぐに証明できる．正規直交条件は次の形に表わされる：

$$(\psi_j,\ \psi_k) = \int_{-\infty}^{\infty} \bar{\varphi}_j(x) \psi_k(x)\, dx = \delta(j - k). \tag{3.47}$$

これも，関数系 (3.36) については，やはり (3.44) により容易に確かめられる．

後述する中心力場におけるエネルギーの固有値のように，正の固有値 E は連続，負の固有値は $n = 1, 2, \cdots\cdots$ で示されるような離散値をとる場合には，正規直交化された固有関数系：$(\psi_m, \psi_n) = \delta_{mn}$, $(\psi_n, \psi_E) = 0$, $(\psi_E, \psi_{E'}) = \delta(E - E')$ の完備性は

$$\sum_n \psi_n(x) \bar{\varphi}_n(\xi) + \int_0^{\infty} \psi_E(x) \bar{\varphi}_E(\xi)\, dE = \delta(x - \xi) \tag{3.48}$$

となる．超関数を使えば，(3.34) は (3.35) よりゆるい条件で成立つ．

演習問題 3

1 $|\psi|^2$ が確率密度であることから，電子が $|x| \leqq a$ の部分にとじこめられている場合の境界条件が $\psi(\pm a) = 0$ であることの意味を考えてみよ．

---

1) たとえば L. シュワルツ（吉田，渡辺訳）：物理数学（岩波書店 1966）を見よ．こういう概念は古くから物理や工学で使われていたが，はっきりこの形に書いたのは Dirac である．なお $\delta(x)$ に関する限り，超関数の理論は，安心して使えることを保証するだけで，物理学者の直感以上にあまり付け加えることはない．

2　$0 \leq x \leq \pi$　の範囲にとじこめた電子［$\psi(0)=\psi(\pi)=0$］に対して，$p_x=p=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$ の固有値，固有関数はどんなものであるか？

この部分でポテンシャル $U(x)\equiv 0$ とすれば（自由粒子），p^2（または運動エネルギー $p^2/2m$）の固有値，固有関数は容易に求められる．これが p の固有状態でないことの理由を考えよ．この場合 p を測定したらどういう値が得られるか？　境界条件を $\psi(0)=\psi(2\pi)$ としたときはどうなるか？

一次演算子 A に対し，$(\varphi, A\psi)=(A^*\varphi, \psi)$ で定義される演算子 A^* を A の〈随伴演算子（adjoint operator，または共役演算子）〉という[1]．$A^*=A$ なるとき，A を〈自己随伴〉またはエルミット演算子という．上の問題で p の随伴演算子を求めよ．

3　角運動量の成分を表わす演算子 L_x, L_y, L_z が（無限遠で 0 になる ψ に対し）エルミット演算子であることを示せ．

4　状態関数 f を二つの正規直交系 $\{\varphi_k\}$ と $\{\psi_k\}$ で展開してその係数がそれぞれ a_k, b_k であったとする．$\{\varphi_k\}$ と $\{\psi_k\}$ がユニタリ変換 $\varphi_r=\sum_j \alpha_{jr}\psi_j$ で結ばれていれば，a_k と b_k の間にはどのような関係があるか．

5*　一体問題の Schrödinger 方程式を極座標で解くとき，

$$\psi=\frac{\varphi(r)}{r}\Theta(\theta, \varphi)$$

とおいたとき，境界条件の一つとして

$$\varphi(0)=0$$

がとられることが多い．この条件は必要であるか？（2乗積分可能または $\int_D |\psi|^2 dV$ ＝有限　ということからは必ずしもこの条件は要請されない．）

6*　$V(x+d)=V(x)$　という一次元周期的ポテンシャル場内に運動する粒子の固有関数は

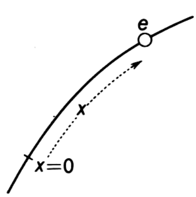
$$\psi_{n,k}(x)=e^{ikx}u_n(x), \qquad u_n(x+d)=u_n(x)$$

という形になることを証明せよ．

7*　長さ　$L=N(a+b)$　（N は正の整数）の針金を円形にして両端を閉じる．N は非常に大きいとすれば，針金の中を走る電子の Schrödinger 方程式は，x を針金に沿って測った電子の座標として，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2}+V\psi=E\psi$$

であるとみなすことができる．V は電子に働いているポテンシャルエネルギーである．今，特に



3-3 図

1)　2階微分可能な関数 ψ で与えられた境界条件を満たすものの集まりを微分演算子 A の domain D, D に属する関数に A を作用させた $A\psi$ の集まりを A の range R という．R と D とは一般に一致しない．自己随伴というときには，R と D が一致することを要する．数学的厳正を期するためには，微分演算子に対してはこのような考慮がいるが，本書ではそこまで立入らないことにする．

$$V(x)=\begin{cases} 0: & n(a+b)\leq x\leq n(a+b)+a, \\ V_0: & n(a+b)-b\leq x\leq n(a+b) \end{cases}$$ ただし n は整数

の場合を論ぜよ．以下，特に $E\ll V_0$ の場合だけを考えることにし，

$$\gamma\equiv[2m(V_0-E)/\hbar^2]^{1/2}$$

とし $\gamma^2 b$ が有限確定値をもつように $b\to 0$ 従って $\gamma\to\infty$ なる極限操作をやる．このとき，エネルギー固有値 E は

$$A\frac{\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a=\cos ka$$

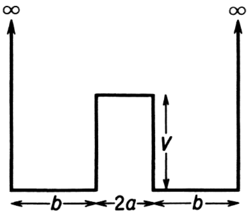
によって定められることを証明せよ．ただし

$$\alpha\equiv(2mE/\hbar^2)^{1/2},$$

$$A\equiv\lim_{\substack{b\to 0\\ \gamma\to\infty}}\frac{1}{2}\gamma^2 ab.$$

$N\to\infty$ として，E と k との間の関係を，定性的でよいから調べよ．

8　x 軸に沿って，3-4 図に示すようなポテンシャル $V(x)$ の中を運動する電子のエネルギー準位を，低い方から二つ計算せよ．



$2a=10^{-8}$cm
$b=2\times10^{-8}$cm
$V=20$eV

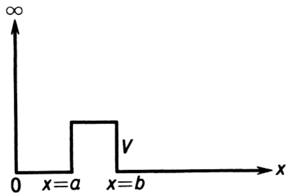
3-4 図

9　x 軸に沿って 3-5 図に示すようなポテンシャル $V(x)$ の中を運動している電子がある．そのエネルギー E は十分低くて，

$$\frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}(b-a)\gg 1$$

が成り立っているとしよう．ここに m は電子の質量である．このとき $0<x<a$ における波動関数の振幅は，次に述べる特別の場合を除いて，$b<x$ における振幅よりはるかに小さいことを示せ．

特別の場合というのは，$x=0$ と $x=a$ とにそそり立つ無限に高い壁によって $0<x<a$ に閉じこめられた電子のエネルギー準位と上の E とが一致する場合である．



3-5 図

10　δ 関数につき次の性質を証明せよ．

(i)　$\delta(x)=\delta(-x)$,

(ii)　$\delta'(x)=-\delta'(-x)$,

(iii)　$x\delta(x)=0$,　　(iv)　$x\delta'(x)=-\delta(x)$.

11　$$\int_{-\infty}^{x}\delta(\xi)d\xi=H(x)=\begin{cases}1 & (x>0),\\ 0 & (x<0),\end{cases}$$

したがって $H'(x)=\delta(x)$ であることを示せ．($H(x)$を〈Heaviside の単位関数〉という．)

12　関数 $f=\{f(x)\}$ に対する一次演算子 $A: f\to g=Af$ を，積分演算子

$$g(x)=\int_{-\infty}^{\infty}A(x,\xi)f(\xi)\,d\xi$$

として表わしたとき，

$$I: f \to f, \qquad D: f \to \frac{df}{dx}$$

を表わす‘積分核’$A(x,\xi)$ を，δ 関数を用いて表わせ．

4 交換関係と不確定関係

前節に述べた量子力学の基本法則を具体的問題に応用する前に，それから導かれる結論で，古典力学とははなはだしく異なった特徴をもつものをあげ，その物理的意味を解明し，かつ前節に漏れた基本法則を補うことにしよう．

4-1 演算子の合成と可換性 古典力学においては，粒子のある定まった状態においては，これに関連した諸種の力学的量はいくらでも精密に決定し得ると仮定している．例えば地球の軌道運動について，その位置，速度，エネルギー，角運動量の成分のようなものは——原理的には——幾桁でも精密に求められると考えられている．量子力学においては，このことは同じように可能であろうか？ これを論ずる前に，演算子の〈合成〉，あるいは〈積〉につき一言しておく必要がある．

演算子 A により ψ が ψ' に，B により ψ' が ψ'' に変わるとき，ψ を直接 ψ'' に変える演算子 C を，A と B との合成演算子，あるいは A と B の積と称し，BA と記す（右から左へ！[1]）．例えば $A=p_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$，$B=x$ のときには $BA=-i\hbar x\dfrac{\partial}{\partial x}$ である．合成に際し，〈結合法則：$C(BA)=(CB)A$ が成り立つ〉ことは，次のようにして直ちに知れる：

A: $\psi \to \psi'$，B: $\psi' \to \psi''$，C: $\psi'' \to \psi'''$ とすれば，

$$C(BA): \ \psi \to \psi'' \to \psi''', \qquad (CB)A: \ \psi \to \psi' \to \psi'''.$$

ただし〈交換法則：$AB=BA$ は必ずしも成り立たない〉ことは後に幾つかの例で示す通りである．

ψ を量 A の固有値 a に属する固有関数とすれば，

$$A^2\psi = AA\psi = Aa\psi = aA\psi = a^2\psi,$$

1) 演算子 BA に対応する量を量 BA と呼ぶ．以下量とこれを表わす演算子とを区別しないで用いることがあるから注意を要する．演算子 A: $\psi \to \psi'$，B: $\psi \to \psi''$ に対し，A^{-1}: $\psi' \to \psi$，$A+B$: $\psi \to \psi' + \psi''$ は当然の定義である．このように演算子は，乗法の交換法則（および除法の一意性に対するある制限）を除いて四則演算ができるので，数の一種と考えて，q 数（q-number，量子力学的数），これに対して普通の数を c 数（c-number，古典力学的数）と呼ぶことがある．

一般に

$$A^m\psi=a^m\psi$$

なることが容易に証明される．よって，

4-a 〈A^m の固有値は a^m である．従って A の多項式：

$$\alpha_0+\alpha_1A+\alpha_2A^2+\cdots+\alpha_mA^m=\sum_{m=0}^{n}\alpha_mA^m$$

で表わされる演算子の固有値は $\sum_{m=0}^{n}\alpha_m a^m$ である．〉

さて量 A が a なる値をとる状態で，量 B が b なる値をとるとすれば，$A\psi=a\psi$, $B\psi=b\psi$ を同時に満足する関数 ψ が存在する．そこで $BA\psi$, $AB\psi$ を作ってみると，

$$BA\psi=Ba\psi=aB\psi=ab\psi,$$
$$AB\psi=Ab\psi=bA\psi=ba\psi=ab\psi.$$

よって量 A, B が同時に確定値をとるためには，

$$BA=AB \tag{4.1}$$

の条件が必要である．この関係が成り立つとき，演算子 A と B とは〈交換可能〉，または〈可換〉であるという．

逆に A, B が交換可能であるとき，ψ を B の固有値 b に属する固有関数とすれば，

$$BA\psi=AB\psi=Ab\psi=bA\psi.$$

これは $A\psi$ がまた B の固有値 b に対する固有関数であることを示す．よって b が一重固有値であるときには，3-a により $A\psi$ は ψ の定数倍 $a\psi$ となり，量 A は確定値 a をとる．b が f 重の固有値であるときにはこれに属する正規直交の固有関数系を ψ_1, ψ_2, …, ψ_f とすれば，$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_f\psi_f$ もまた同じ固有値に属する固有関数である：3-b．そこで $A\psi=a\psi$ なるように $c_1, c_2, \cdots, c_f$ および a をきめることができれば，B が b であると同時に，A が a である状態が存在することがわかる：

$$A(c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_f\psi_f)=a(c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_f\psi_f).$$

この両辺に ψ_j ($j=1, 2, \cdots, f$) を掛けて，空間 R につき積分すれば，$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_f$ の正規直交性により，

$$\sum_k c_k(\psi_j, A\psi_k)=a\sum_k c_k(\psi_j, \psi_k)=ac_j. \qquad (j=1, 2, \cdots, f)$$

$(\psi_j, A\psi_k)=A_{jk}$ と置けば，この方程式は

$$\left.\begin{array}{l}(A_{11}-a)c_1+A_{12}c_2+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots+A_{1f}c_f=0,\\ A_{21}c_1\qquad+(A_{22}-a)c_2+\ \cdots\cdots\ +A_{2f}c_f=0,\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ A_{f1}c_1\qquad+A_{f2}c_2+\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots+(A_{ff}-a)c_f=0\end{array}\right\}\qquad(4.2)$$

となる．この未知数 $c_1, c_2, \cdots, c_f$ に対する斉一次方程式が，

$$c_1=c_2=\cdots=c_f=0$$

以外の解を有するためには，

$$\begin{vmatrix}A_{11}-a & A_{12} & \cdots\cdots & A_{1f}\\ A_{21} & A_{22}-a & \cdots\cdots & A_{2f}\\ \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots & \cdots\cdots\\ A_{f1} & A_{f2} & \cdots\cdots & A_{ff}-a\end{vmatrix}=0\qquad(4.3)$$

なることを要する．この f 次の代数方程式（〈固有方程式〉または〈永年方程式〉という）を解くことにより，a の値が f 個定まり，その各々の値を（4.2）に代入して c_1, c_2, $\cdots$, c_f の比が決定される[1]．故に

4-b　〈二つの量 A, B は，これを表わす演算子が可換：$BA=AB$ であるとき[2]に限り，同時に確定値を有する状態が存在する．〉

方程式（4.3）の根は一般に全部が等しくはないから，二つの量が確定値を持つ状態は，一方の量だけが確定値を持つ状態に比べて縮重度が減る．そこで，可換な量 $A, B, C,$ $\cdots\cdot$ が確定値 $a, b, c,$ $\cdots\cdot$ をもつ状態を考えると，量の数を増していく程縮重度が減じ，遂には単一状態にまで到達する[3]．このような状態は我々が実験で到達できる限度まで確定された状態で〈純粋状態〉と呼ばれる．

4-2　交換関係　4-b によれば，$BA\neq AB$ のときには，A が確定値をとったとき，B がそのとり得る値（B の固有値）$b_1, b_2,$ $\cdots\cdot$ の中どれか一つのきまった値を取ることは許されない．このような非可換の量の例は，座標 $x_j(x_1=x, x_2=y, x_3=z)$ と，これに対応する運動量の成分 $p_j(p_1=$

---

1)（4.3）が等根を持つ場合の $c_1, c_2, \cdots, c_f$ の決まり方については，“代数学及幾何学” 4 章，§34 参照．

2) $AB=BA$ が A（および B）の固有状態 ψ_k につき成り立てば，一般の ψ に対しても成り立つことは固有関数系の完備性により示される．

3) もちろん可換な量の全部をとって来ても縮重がとり切れないことも想像されるが，そのような縮重は物理的に無意味な重複である．

$p_x, p_2=p_y, p_3=p_z$）とである．すなわち

$$p_j x_j \psi = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x_j}(x_j \psi) = -i\hbar\psi - i\hbar x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}, \tag{4.4}$$

$$x_j p_j \psi = x_j\left\{-i\hbar\frac{\partial \psi}{\partial x_j}\right\} = -i\hbar x_j \frac{\partial \psi}{\partial x_j}. \tag{4.5}$$

よって

4-c 〈座標とこれに対する運動量成分 x_j, p_j に対しては

$$x_j p_j - p_j x_j = i\hbar \qquad (j=1, 2, 3) \tag{4.6}$$

なる〈交換関係〉が成立する．〉このような非可換性の生じたのは（4.4）における第一項のためで，これは x_j と p_j とが同じ添字 j をもつときに限るから，（4.6）を一般に，

$$x_j p_k - p_k x_j = i\hbar\delta_{jk} \qquad (j, k=1, 2, 3) \tag{4.7}$$

と書くことができる．また

$$p_j p_k = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_k}, \qquad p_k p_j = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_k \partial x_j}$$

であり，また数については当然交換関係が成り立つから，運動量の成分同志，ならびに座標の間同志に対しては，

$$p_j p_k - p_k p_j = 0, \qquad x_j x_k - x_k x_j = 0 \tag{4.8}$$
$$(j, k=1, 2, 3)$$

なる交換関係が成り立つ．

演算子 A, B に対して $AB-BA$ をその交換子といい，$[A, B]$ と記す：

$$[A, B] = AB - BA \tag{4.9}$$

この記号を用いれば，座標，運動量の間の交換関係はまとめて，

$$[x_j, x_k]=0, \qquad [p_j, p_k]=0, \qquad [x_j, p_k]=i\hbar\delta_{jk} \tag{4.10}$$

と書かれる．

4-3 不確定性関係 （4.6）により，x と $p_x(=p)$ とは交換可能でないから，両方が確定値を持つことはできない．そこで一方をある程度正確にきめたら，他方はどの程度に確定するかを考えてみよう．

3-8 に記したように，運動量 p の固有関数は

$$\psi = ce^{ikx} = ce^{\frac{ip}{\hbar}x}$$

であるから，粒子が x と $x+dx$ の間にある確率 $|\psi|^2 dx$ は $|c|^2 dx$ となり，粒子の存在の相対確率は dx に比例する，すなわち粒子がどの位置

にあることも同様に確らしいということになり，粒子の位置は全然予知できない．すなわち

4-d　〈運動量が確定値 p を持つ状態においては，粒子の空間における位置は予測できない〉

という結論に到達する．

そこで運動量の確定ということを多少譲歩すれば，位置についてもある程度の知識が得られる．よく知れているように，波長の僅か異なった二つの正弦波を重ね合わせれば，いわゆる〈うなり〉の現象を生じて，$|\phi|^2$ にも周期的の変化を生ずる．さらに多くの波長の異なる波を重ね合わせれば，特定の部分にのみ大きな振幅を持つような波が作られる．

これは (3.38) に Fourier 積分として示したとおりである．特に $\phi(x)$ として $r_a(x)$: (3.40) をとれば，その周波数分解は

$$\phi(x)=\int_{-\infty}^{\infty}\varphi_a(k)e^{ikx}dk, \qquad \varphi_a(k)=\frac{1}{2\pi}\frac{\sin ka}{ka}$$

となる．$|\varphi_a(k)|^2$ は運動量の値 $p=\hbar k$ に対する確率密度に比例する．

$\varphi_a(k)$ は $k_1a=\pi$ で第一番目の極小 (=0) になるから，ここまでを p の不確定の範囲とすれば，$\Delta p=\hbar k_1\sim\pi\hbar/a$．一方，粒子は $-a<x<a$ の間にあるから，$\Delta x=2a$，従って

$$\Delta x\Delta p\sim 2\pi\hbar \qquad (4.11)$$

という Δx と Δp との間の不確定さの程度に対する関係が得られる[1]．

x を時間 t とすれば，k は振動数 $\omega=E/\hbar$ (E はエネルギー) となるから，$\phi(t)$ につき上と同様の考察をして，時間 t とエネルギー $E(E=\hbar\omega)$ との間の不確定さの程度として，

$$\Delta t\Delta E\sim 2\pi\hbar \qquad (4.12)$$

が得られる．Δx, Δp の不確定さは，もう少しきびしく評価できて，

4-e　〈p および x の不確定度，あるいは誤差 Δp, Δx は積の大きさが $\hbar$ の程度：

$$\Delta x\Delta p\geq\hbar/2 \qquad (4.13)$$

までは小さくなし得る〉

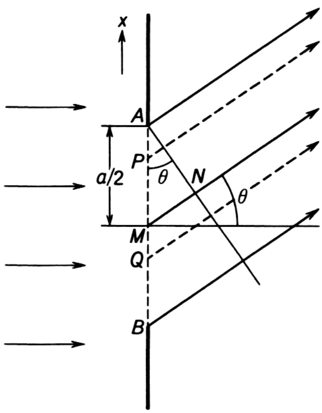
ことが証明される[2]．この関係は Heisenberg により発見されたもので (1927)，〈Heisenberg の不確定性関係〉と呼ばれる．

1) $a\to 0$ として粒子の位置を確定すれば，$\varphi_a(k)=1/2\pi$ (=一定) となり運動量はどの値 $\hbar k$ も同じように probable になる．

2) 証明は本節の終わりのノート 2 を見よ．

なぜこのような不確定性が生ずるかという物理的理由は，波動について考えればわかりやすい．その一例として，単色光が細隙を通って回折される場合を考えよう．壁に沿って x 軸をとり，細隙の幅を a とすれば，細隙の直後では，光子の x 座標は大きさ a の区間に限られる，すなわち位置の不確定さ Δx は a に等しい．しかるに壁に当たる前には，光はこれに垂直に進行していて，波動ベクトル $\mathbf{k}$ は x 軸に垂直であるが，細隙を通過した後には，回折されてその方向は不定になる．その方向がどの範囲に広がるかというに，大体第一の回折像の生ずる角の範囲と考えてよい．光の強度が細隙の直後の極大から減少して，第一の極小を生ずる角を θ とすれば，θ は次のようにして定まる．

細隙の一端 A を通った光と，中点 M を通った光の位相が 180° だけ違う，あるいはその光路が半波長だけ異なる：MN$=\lambda/2$ とすれば，波の山と谷とが重なって消し合い，その方向の強度は 0 になる．この条件が満たされるときには AM の間の任意の点 P を通る光は，MQ$=$AP なるような MB の間の点 Q を通る光とちょうど消し合うから，全体として，その方向の光の強度は 0 になる．すなわち



4-1 図

$$\frac{a}{2}\sin\theta=\frac{\lambda}{2},\qquad a\sin\theta=\lambda \tag{4.14}$$

が角 θ を定める条件である[1]．

さて光子は進行方向に h/λ なる運動量を持っている．従って θ 方向に進む光子の運動量の x 成分 p_x は $h\sin\theta/\lambda$ である．これが大体 p_x の最大の不定さ Δp_x を表わすから，(4.14) により，

$$\Delta p_x=\frac{h}{a}$$

然るに $a=\Delta x$ であるから，Δx, Δp_x の間には，

$$\Delta x\Delta p_x=h$$

なる不確定関係が成り立つ．このほか個々の場合について考えても波動に

1)　この導き出し方は幾何光学と波動光学とをごっちゃにした不完全なものであるが，もっと厳密に純波動光学の立場から証明できる．

関しては上の関係が常に成り立つことが示される.

波動像については，一点に集中した波というようなものは——数学的の極限概念としては別であろうが——考えられない．波といえば大体空間に拡がったものであるし，また厳密に進行方向が一定という波も実在しないから[1]，不確定性が理解しやすいが，粒子像においては，我々は質点というものを考え，それが運動している際には，ある位置である定まった速度を持っていることを予想するので，不確定性の因って起るところを理解するのは多少困難である．しかしこの場合には，粒子の位置とか速度とかいう量が測定によってはじめてその値が知れるもので，しかも測定に必然的に不確定さを伴うことを忘れてはならない．すなわち測定には，測定に使用するものと測定されるものの間に相互作用を利用するのであるから，前者にだけ変化を生じ，後者は全然擾乱を受けないというわけにはいかない．ただ日常の測定では，測定されるものが大きく，その状態の変化が無視できるだけのことである．しかるに電子のような微小，軽量なものになると，観測に使用するものがやはり光子とか電子とかいう同程度のエネルギー・運動量を持ったもので，これを観測しようとする粒子と作用させなければならないから，観測されるものの状態を変えずに測定をすることが原理的に不可能なのである．例えば光を当てて粒子の位置を知ろうとするには，粒子に当たった散乱光によって観測するのが普通であるが，その際粒子は光子の衝突により運動量に変化を生じ，位置を正確に知ろうとして当てる光の波長を短くすればする程，運動量の大きい光子を衝突させることになるから，粒子の運動量の不定さを増すことになる．

しかしこの説明は極端に古典的観点を固守した言い方で，すでに粒子像なるものが量子的現象においては成立しないのであるから，位置や速度ということを古典的に考えればどうしてもどこかに無理がある．それをいかに巧妙に言い抜けても一応の説明に過ぎない．例えば電子の位置を測定するというのは，電子が当たって感光したと考えられる銀の原子を現像によって顕微鏡で見える程度の大きさの粒にして見るというような実験を，古典物理学の言葉に翻訳して言っているので，この場合にも粒子は銀粒の大きさの範囲内のどこかに衝突したと言い得るにとどまるであろう．その範囲より細かい位置ということは原理的に無意義のことになる．しからば量

1） 完全な点光源から出た光を無限大の放物面鏡で反射するというようなことは実現できることではない．

子力学においては，ある量例えば粒子の位置というようなものを定義するのに測定方法の全部を一々記載しなければならないということになるのでは，面倒でとてもやりきれないが，幸にして‘電子の位置を測る’‘光子の運動量を測る’にはどういう実験をすればよいか，またここに行なわれている観測がどういう量の測定をやっているかということは，古典的に考えてきめられることで，今までのところこの点で解釈に疑義を生じたことはない．ただ粒子の位置を測ろうとして，回折像を得るというように，その結果が古典的に予想したところとは著しく異なる場合があり，その説明には量子力学が必要になってくるのである[1]．

このように量子力学においては，すべての量が同時に確定値をもつ状態は存在しない．一つの量 A が確定値をもつ状態では，これと可換でない量 B がその可能な値 $b_1, b_2, \cdots, b_n, \cdots\cdots$ のうち，どれを取るかは，一回の観測に対してはまったく気まぐれで，予測を許さない．しかしながら，数多くの測定を繰返した場合に対しては，きまった規則性が存在する．

この問題に対する簡単な手掛りとして，光の〈偏り〉について考えよう．前節に記したような一つのスカラー量 $\psi(x, y, z)$ で表わされた性質の外に，光は偏りの性質をもち，実は電磁波，すなわちベクトルとして記述さるべきものである．偏りに対しては例えば電気ベクトルを考えれば十分で，これは光の進行方向に垂直であるから，進行方向に z 軸をとれば，電気ベクトルは xy 面内にある．そこで x 方向あるいは y 方向に偏光器，例えばニコル・プリズムまたは電気石の結晶を置けば，これを通過した光はそれぞれ x 方向並びに y 方向に偏った状態になる．この状態を大きさ1のベクトル ψ_x, ψ_y で表わせば，これらのベクトルは文字通りの意味で垂直である：$(\psi_x, \psi_y)=0$．これはそれぞれ‘x 方向の偏り，’‘y 方向の偏り’なる量に対する固有ベクトルと考えることができる．

さて一般に x 軸と任意の角 θ をなす方向に偏った状態を $\psi_\theta(|\psi_\theta|=1)$ で表わせば，

$$\psi_\theta=\psi_x \cos\theta+\psi_y \sin\theta. \tag{4.15}$$

そこで，この状態において，すなわち θ 方向の偏光器を通過して来た光に

1) このように不確定性関係は量子力学の帰結の一つに過ぎないが，通俗解説に便利であるので，不当に評価された．特に Bohr がこれをもとにして，相補性原理 (complementarity principle) というものを唱え，時に物理学を逸脱した問題にまで適用したので，いろいろ誤解を生じたことがある．（不確定という否定的の関係だけから積極的な理論ができ上るわけはない！）

対して，第二の x 方向の偏光器を置けば，これを通過する光の強度は $\cos^2\theta$ に比例し，y 方向の偏光器を置けば，強度は $\sin^2\theta$ に比例する．すなわち状態 ψ_θ において，第二の測定を行なったとき x 方向に偏った光が観測される確率は $\cos^2\theta$，y 方向に偏った光が観測される確率は $\sin^2\theta$ である．

とり得る状態が2個に限られているこの場合は次のように一般に拡張される：

4-A 〈ψ_k ($k=1, 2, \cdots\cdot$) を量 A の固有値 a_k に対する固有関数の正規直交完備系とし，

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots\cdot$$

であるとき，状態 ψ において量 A を観測して a_n なる値を得る確率は

$$|c_n|^2=|(\psi_n, \psi)|^2 \tag{4.16}$$

である．〉

このことは完備性の条件：$\sum_{n=1}^{\infty}|c_n|^2=1$，すなわち A のあらゆる可能な値を得る確率が1であること，$\psi=\psi_n$ に対しては $|c_n|^2=1$，すなわち A の固有状態 ψ_n において A を測れば必ず固有値 a_n を得ることなどと矛盾しない．——以上は a_n が単一固有値と考えた場合であるが，縮重のあるときには，$c_{nk}=(\psi_{nk}, \psi)$ ($k=1, 2, \cdots, f$; f は縮重度) は一義的には定まらないが，$\sum_{k=1}^{f}|c_{nk}|^2$，が確定することは既述の通りである：3-g．よって縮重のある場合には，

4-A′ 〈(4.16) は

$$\sum_{j=1}^{f}|c_{nj}|^2=\sum_{j=1}^{f}|(\psi_{nj}, \psi)|^2 \tag{4.17}$$

で置き換えられる．〉

4-A の結果は，状態 ψ に状態 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdot$ が $|c_1|^2, |c_2|^2, \cdots\cdot$ の割合で含まれているとすれば，はなはだ自然に説明される．ちょうど弦の一般振動が単振動の重ね合わせで表わされるのと同様に，展開 (3.30) は任意の状態が $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdot$ の重ね合わせで表わされていて，〈$|c_n|^2$ が状態 ψ において，粒子が ψ_n なる状態にある確率を表わす〉と解釈することができる．

4-A により，状態 ψ で観測した A の値の平均値，すなわち何回もの観測で得られる値の平均 $\langle A\rangle$ は

$$\langle A\rangle=\sum_{n=1}^{\infty}|c_n|^2a_n \tag{4.18}$$

で与えられる．しかるに

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots,$$

従って，（ $A\psi_n=a_n\psi_n$ により）

$$A\psi=a_1c_1\psi_1+a_2c_2\psi_2+\cdots+a_nc_n\psi_n+\cdots$$

であるから，

$$(\psi, A\psi)=\left(\sum_j c_j\psi_j, \sum_k a_kc_k\psi_k\right)$$
$$=\sum_{j,k}a_k\bar{c}_jc_k(\psi_j, \psi_k)=\sum_k a_k|c_k|^2=\langle A\rangle.$$

故に

4-f 〈状態 ψ において，量 A の平均値は

$$\langle A\rangle=(\psi, A\psi)=\int\bar{\psi}A\psi\,dV \tag{4.19}$$

で与えられる．〉[1]

この結果は特に，

4-g 〈 A の固有状態 ψ_n に対しては，$\langle A\rangle$ はその固有値 a_n と一致する： $a_n=\int\bar{\psi}_nA\psi_n\,dV$. 〉

という当然の結論を含んでいる．

(4.19) により，平均値について次の関係が成り立つことは容易に証明される：

$$\langle cA\rangle=c\langle A\rangle, \qquad (c \text{ は定数}) \tag{4.20}$$
$$\langle A+B\rangle=\langle A\rangle+\langle B\rangle. \tag{4.21}$$

［ノート 2］ 不確定性関係の証明

ψ で表わされる状態における粒子の x 座標，その運動量の x 成分の平均値は，(4.19) により，

$$x_0=\langle x\rangle=(\psi, x\psi), \qquad p_0=\langle p_x\rangle=\left(\psi, -i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) \tag{A 2.1}$$

で与えられる．ただし ψ は規格化されているものとする：

$$\|\psi\|=1. \tag{A 2.2}$$

そこで，この平均値からの偏差の２乗平均[2]

1) これは，A の一回の観測で求められる most probable な値であるので〈期待値（予測値）〉とも呼ばれる．

2) $\Delta x=x-x_0$, $\Delta p=p-p_0$ の平均値は当然０である．偏差を問題にするときには root mean square を考えなければならない．

$$(\Delta x)^2=\langle(x-x_0)^2\rangle, \qquad (\Delta p_x)^2=\langle(p_x-p_0)^2\rangle \tag{A 2.3}$$

の間の関係を求めよう．ここで $x-x_0\to x$ なる変換を行なえば（座標原点を x_0 に移せば），$\langle x\rangle=0$ となる．また ψ の代わりに $\exp(ip_0x/\hbar)\cdot\psi(x)$ をとれば，$\langle x\rangle, \|\psi\|$ には変化を与えずに $\langle p\rangle=0$ とすることができる：

$$\langle p\rangle=-i\hbar\int\bar{\psi}e^{-ip_0x/\hbar}\left\{\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{ip_0\psi}{h}\right\}e^{ip_0x/\hbar}\,dV=-i\hbar\int\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}\,dV-p_0=0.$$

そうすれば，ψ が遠方で十分小さくなるものとして，

$$(\Delta x)^2=\int\bar{\psi}x^2\psi dV=\int\overline{x\psi}\,x\psi\,dV \ (x \text{ は実数}), \tag{A 2.4}$$

$$(\Delta p_x)^2=-\hbar^2\int\bar{\psi}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}dV=-\hbar^2\left[\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}\right]_{x=-\infty}^{x=+\infty}+\hbar^2\int\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}\frac{\partial\psi}{\partial x}dV.$$

そこで

$$x\psi=f, \qquad \frac{\partial\psi}{\partial x}=g \tag{A 2.5}$$

とおけば

$$(\Delta x)^2(\Delta p_x)^2=\hbar^2\int|f|^2dV\int|g|^2dV \tag{A 2.6}$$

となる．

ところで，二次不等式

$$\int|f\lambda+g|^2dV$$
$$=\lambda^2\int|f|^2dV+\lambda\int(\bar{f}g+f\bar{g})dV+\int|g|^2dV\geq 0 \tag{A 2.7}$$

の判別式から，次の関係が得られる：

$$4\int|f|^2dV\cdot\int|g|^2dV\geq\left|\int(\bar{f}g+f\bar{g})dV\right|^2. \tag{A 2.8}$$

したがって，(A 2·6) により，

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\geq\frac{\hbar}{2}\left|\int(\bar{f}g+f\bar{g})dV\right|. \tag{A 2.9}$$

ところが，(A 2·5) により，

$$\int(\bar{f}g+f\bar{g})dV=\int\left(x\bar{\psi}\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{\partial\bar{\psi}}{\partial x}x\psi\right)dV=\int x\frac{\partial(\bar{\psi}\psi)}{\partial x}dV$$
$$=\left[x\bar{\psi}\psi\right]_{x=-\infty}^{x=+\infty}-\int\bar{\psi}\psi dV=-1.$$

よって

$$\Delta x\cdot\Delta p_x\geq\hbar/2 \tag{A 2.10}$$

演習問題 4

1 A, B がエルミット演算子ならば，次の演算子もエルミット演算子になることを示せ．

（i） $aA+bB$（ただし a, b は実数），

（ii） $AB+BA$（特に A, B が可換のときは AB がエルミット演算子），

（iii） $i(AB-BA)$，　（iv） A の多項式．

2 A^* を演習問題 3 の 2 で定義した A の随伴演算子とすれば

（i） A^*A, AA^*,　（ii） $A+A^*$, $i(A-A^*)$　はエルミット演算子で，(iii) $(AB)^*=B^*A^*$　である．

$L_+=L_x+iL_y$ につき上の関係を確かめよ．

3 A^* をAの随伴演算子とすれば，$\langle A^*\rangle=\overline{\langle A\rangle}$.

4 ψ_0 が二つの演算子 A, B の固有値0に対する共通の固有関数であるときには，$[A, B]\neq 0$ でも $[A, B]\psi_0=0$ であることを示せ．

5 $r=\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ とし，$p_r=\frac{1}{r}(\mathbf{rp}-i\hbar)$ が $[r, p_r]=i\hbar$ を満足することを示せ．

6 不確定性原理を用いて，次の問題を解け．

（i） 調和振動子の最低のエネルギーの固有値を評価せよ．

（ii） ハミルトニアン

$$H=\frac{1}{2m}p^2+\alpha x^\rho,\qquad (\alpha,\ \rho \text{ は正の実数})$$

に従う系では，α, ρ の値によってはエネルギー固有値に下限がない．下限が存在するためには α, ρ が満たすべき条件を定めよ．その結果は古典力学的にみると，何を意味しているか？

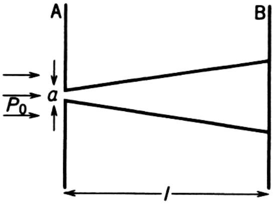
7 水素原子の基底状態で，電子の存在する範囲を半径aの球面の中とし，不確定性関係からpのだいたいの大きさを求め，エネルギーの式を作り，その極小値を求めよ．

8 ある孤立力学系がエネルギーのほかに，なお二つ以上の保存量 $F_1, F_2, \cdots\cdots$ をもち，しかも F_1, F_2 が互いに交換しないとする．この力学系のエネルギー準位には必ず縮退したものがあることを示せ．

9 右図のように運動量 p_0 をもった電子線が幅 a のスリットを通過後距離 l だけ飛行してスクリーン上に像をつくる．このとき

（i） 不確定性関係を使ってスクリーン上の像のひろがりを求めよ．このひろがりを最小にするにはスリットの幅をどのようにとればよいか？

（ii） スクリーン上での電子の波動関数の形を近似的に求め，電子の確率分布を計算せよ．この確率分布のひろがりと (i) で求めたひろがりとの関係はどうか？



4-2 図

II　量子力学の基本的な問題

5　角 運 動 量

5-1　角運動量の交換関係　力学的量の量子論的取扱いの例として，角運動量 $\mathbf{L}$: (3.4) につき考察しよう．$\mathbf{L}$ の x, y, z 成分は (3.5) に与えられているが，まずこれらの間に成り立つ交換関係を求めることにする．その前に交換子

$$[A, B]=AB-BA \tag{5.1}$$

に対する若干の性質を記しておこう．

定義から明かなように，

$$\left.\begin{aligned}&[cA, B]=[A, cB]=c[A, B],\\&[A+B, C]=[A, C]+[B, C],\\&[A, B+C]=[A, B]+[A, C].\end{aligned}\right\} \tag{5.2}$$

このほか著しい関係として，

$$[B, A]=-[A, B], \tag{5.3}$$

従って，特に，

$$[A, A]=0 \tag{5.4}$$

である．座標と運動量の成分に関しては，(4.6) により，

$$[x, p_x]=i\hbar, \qquad [y, p_y]=i\hbar, \qquad [z, p_z]=i\hbar \tag{5.5}$$

以外は，交換子はすべて 0 である．

そこで例えば $[L_x, L_y]$ を求めると，

$$\begin{aligned}L_xL_y&=(yp_z-zp_y)(zp_x-xp_z)\\&=yp_zzp_x-yp_zxp_z-zp_yzp_x+zp_yxp_z\end{aligned}$$

において，第二項，第三項は可換な量ばかりで，交換可能でないのは第一項，第四項の z と p_z だけであるから，これを $p_zzyp_x+zp_zxp_y-xyp_z^2$

$-z^2 p_x p_y$ と書けば，最後の二項は交換可能であるから，

$$[L_x, L_y]=[p_z, z](yp_x-xp_y)=i\hbar L_z.$$

他の成分に対しても x, y, z を循環的に交換して，結局次の交換関係を得る：

$$[L_y, L_z]=i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x]=i\hbar L_y, \quad [L_x, L_y]=i\hbar L_z. \tag{5.6}$$

ここに $[L_y, L_z]=L_yL_z-L_zL_y=(\mathbf{L}\times\mathbf{L})_x$ と書けるから，上の交換関係は，ベクトル記号で，

$$\mathbf{L}\times\mathbf{L}=i\hbar\mathbf{L} \tag{5.7}$$

と記号的に表わすことができる．このように

5-a 〈角運動量の3個の成分は，いずれも交換可能でない．従ってその各々が同時に確定値をもつ状態は存在しない．〉

次に角運動量の大きさの2乗：

$$\mathbf{L}^2=L_x{}^2+L_y{}^2+L_z{}^2$$

と，その成分，例えば L_z との交換子：

$$[\mathbf{L}^2, L_z]=[L_x{}^2, L_z]+[L_y{}^2, L_z]+[L_z{}^2, L_z].$$

を求める．一般に

$$A^2B-BA^2=A(AB-BA)+(AB-BA)A$$

であるから，

$$[A^2, B]=A[A, B]+[A, B]A \tag{5.8}$$

の関係が成り立つ[1]．よって

$$\begin{aligned}[L_x{}^2, L_z]&=L_x[L_x, L_z]+[L_x, L_z]L_x\\&=-i\hbar L_xL_y-i\hbar L_yL_x,\\ [L_y{}^2, L_z]&=L_y[L_y, L_z]+[L_y, L_z]L_y\\&=i\hbar L_yL_x+i\hbar L_xL_y,\\ [L_z{}^2, L_z]&=L_z[L_z, L_z]+[L_z, L_z]L_z=0.\end{aligned}$$

この三つを加えて，$[\mathbf{L}^2, L_z]=0$．他の成分についても同様であるから，次の交換関係：

$$[\mathbf{L}^2, L_x]=0, \quad [\mathbf{L}^2, L_y]=0, \quad [\mathbf{L}^2, L_z]=0 \tag{5.9}$$

を得る．よって，

5-b 〈角運動量の大きさの2乗 $\mathbf{L}^2$ と，その x, y, z 成分とは交換可能

1) $[A, B]=0$ であれば，(5.8) により $[A^2, B]=0$，従って任意の正整数 m に対して $[A^m, B]=0$ であるから，B が A と可換であれば，B は A の任意の多項式と交換可能である．

である.〉あるいは記号的に $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L}]=0$.

5-a と 5-b とから,

5-c 〈$\mathbf{L}^2$ とその成分の一つ, 例えば L_z とが同時に確定値を持つ状態が存在する〉

ことがわかる.

次にその可能な値, すなわちこれらの量の固有値を求めよう.

5-2 角運動量の固有値 座標の微小変化 dx, dy, dz に対する ψ の変化は, 微分学の公式により,

$$d\psi=\frac{\partial\psi}{\partial x}dx+\frac{\partial\psi}{\partial y}dy+\frac{\partial\psi}{\partial z}dz$$

で与えられる. いま z 軸の周りの微小角 $d\varphi$ の回転による座標の微小変化を考えると (2-2 図参照), $x=\rho\cos\varphi$, $y=\rho\sin\varphi$, $z=z$ の関係から, $dx=-\rho\sin\varphi\, d\varphi=-y d\varphi$, $dy=\rho\cos\varphi\, d\varphi=x d\varphi$, $dz=0$ となるから,

$$d\psi=\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)d\varphi.$$

よって,

$$L_z\psi=-i\hbar\left(x\frac{\partial\psi}{\partial y}-y\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)=-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi},$$

あるいは

$$L_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{5.10}$$

を得る[1]. 同様 x 軸, y 軸の周りの回転角を φ_1, φ_2 とし, これに歩調を合わせて (5.10) の φ を φ_3 と記せば〈$\mathbf{L}$ の x, y, z 成分に対応する演算子は

$$L_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi_1},\quad L_y=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi_2},\quad L_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi_3} \tag{5.11}$$

で与えられる〉.

このようにして L_z を表わす演算子を簡単な形 (5.10) に表わし得たから, 次にその固有値および固有関数を求めよう. それには $L_z\psi=\mu\psi$, すなわち

$$-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\mu\psi \tag{5.12}$$

を適当な境界条件の下に解けばよい. この方程式の解は

---

1) 極座標 r, θ, φ により質点の位置を表わすとき, p_φ は角運動量の z 成分 L_z に等しいから: 2-3 参照, この関係は (3.2) に類似のものである.

$$\psi = Ce^{i\mu\varphi/\hbar}$$

で，ここに C は φ に無関係な因数である．そこで当然要求されるように，ψ が全空間において一価である（φ につき 2π の周期性）と仮定すれば

$$\psi(\varphi+2\pi) = \psi(\varphi)$$

なる境界条件が満足されることが必要であるから，

$$e^{2\pi i\mu/\hbar} = \cos(2\pi\mu/\hbar) + i\sin(2\pi\mu/\hbar) = 1,$$

これから $\mu/\hbar$ が整数，すなわち

$$\mu = m\hbar \qquad (\ m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots\ ) \tag{5.13}$$

なる固有値が定まる[1]．$\|\psi\|=1$ とすれば $|C|^2=1/2\pi$ がきまる．よって，

5-d 〈角運動量の z 成分 L_z の固有値は，$\hbar$ を単位として，0 または正負の整数に限られる．これに対する固有関数は

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\varphi} \qquad (m=0,\ \pm1,\ \pm2,\ \cdots) \tag{5.14}$$

である．〉

角運動量の大きさの 2 乗 $\mathbf{L}^2$ の固有値および固有関数を求めるには，球関数の知識が必要なので，ここではこれは避けて次のような代数的の方法で固有値を見出すことにしよう．

そのため，まず一般に $\mathbf{L}$ と同じ交換関係：

$$\mathbf{J}\times\mathbf{J} = i\hbar\mathbf{J},$$

すなわち

$$[J_y, J_z] = i\hbar J_x, \qquad [J_z, J_x] = i\hbar J_y, \qquad [J_x, J_y] = i\hbar J_z \tag{5.15}$$

を満足する演算子を考える．この交換関係から，5-b に証明したように，$\mathbf{J}^2 = J_x{}^2 + J_y{}^2 + J_z{}^2$ は $\mathbf{J}$ の各成分と交換可能である．よって例えば $\mathbf{J}^2$ と J_z とが同時に確定値 λ, μ を持つ状態が存在する．言い換えれば

$$\mathbf{J}^2\psi = \lambda\psi, \qquad J_z\psi = \mu\psi \tag{5.16}$$

を満足する $\psi = \psi(\lambda, \mu)$ が存在する[2]．これから[3]，

---

1) 方程式 (5.12) は (3.32) と同じ形であるのに，固有値が違うのは境界条件の差違による．

2) $\psi(\lambda, \mu)$ と書いたのは，むしろ $\psi_{\lambda\mu}(x, y, z)$ のように記すべきであろうが，自変数が自明で，添字が複雑な場合にはしばしばこのような書き方をする．以下の計算では，ψ は x, y, z の関数ということは必要でない．ここでは，演算子 $\mathbf{J}$ を主として考えるから，ψ は，これが作用する対象として，ψ（または ψ_1, ψ_2）が状態を表わす量であれば，$c\psi$（c は定数），$\psi_1+\psi_2$ がやはり状態を表わし，スカラー積（内積）が定義されている（任意の ψ_1, ψ_2 につき，(3.16, 17, 18, 20) の関係を満足する数 (ψ_1, ψ_2) が定まる）というだけで十分である．

3) $J_z\psi = \mu\psi$ であるから，4-a により，$J_z{}^2\psi = \mu^2\psi$．

$$(\mathbf{J}^2-J_z^2)\psi=(J_x^2+J_y^2)\psi=(\lambda-\mu^2)\psi. \tag{5.17}$$

だから $\psi(\lambda,\mu)$ は $J_x^2+J_y^2$ の固有値 $\lambda-\mu^2$ に対する固有関数である．しかるに 4-a により J_x^2, J_y^2 の固有値は負にならないから，(4.18) により，任意の状態におけるそれらの平均値は ≥ 0 である．従ってその和 $J_x^2+J_y^2$ についても同じである：(4.21)．4-g により，固有状態では平均値は固有値に等しいから，$\lambda-\mu^2\geq 0$. よって，$\lambda\geq 0$ で，かつ $\sqrt{\lambda}\geq|\mu|$ である.〉

交換関係 (5.15) は，J_x, J_y, J_z がどれもまじっていて，計算がめんどうになるので，演算子

$$J_+=J_x+iJ_y, \qquad J_-=J_x-iJ_y$$

を考える．これらと J_z の交換子を作ると，

$$[J_z, J_\pm]=[J_z, J_x]\pm i[J_z, J_y]=\pm\hbar(J_x\pm iJ_y),$$

すなわち

$$[J_z, J_\pm]=\pm\hbar J_\pm \tag{5.18}$$

となり，J_z と J_+，J_z と J_- の間に別々の交換関係が得られる．したがって，(5.16) の第二式を用いれば，

$$\begin{aligned}J_zJ_\pm\psi(\lambda,\mu)&=J_\pm J_z\psi(\lambda,\mu)\pm\hbar J_\pm\psi(\lambda,\mu)\\&=(\mu\pm\hbar)J_\pm\psi(\lambda,\mu)\end{aligned}$$

ここで，$\varphi_\pm=J_\pm\psi(\lambda,\mu)$ とおけば

$$J_z\varphi_\pm=(\mu\pm\hbar)\varphi_\pm. \tag{5.19}$$

よって $\varphi_\pm$ は J_z の固有値 $\mu\pm\hbar$ に対する固有関数である．したがって，3-a により，C を定数として，

$$J_\pm\psi(\lambda,\mu)=C\psi(\lambda,\mu\pm\hbar). \tag{5.20}$$

これは，$\mathbf{J}^2, J_z$ の固有値を λ, μ とすれば，$\lambda, \mu\pm\hbar$ も固有値であることを示している．これをくり返して，

$$\cdots\cdots;\ \lambda,\mu-2\hbar;\ \lambda,\mu-\hbar;\ \lambda,\mu;\ \lambda,\mu+\hbar;\ \lambda,\mu+2\hbar;\ \cdots\cdots \tag{5.21}$$

が固有値の組として許されることがわかる．ところが $|\mu|\leq\sqrt{\lambda}$ の関係があるから，μ には最小値 μ_0 と最大値 μ_1 とが存在する．これらの固有関数に対しては

$$J_-\psi(\lambda,\mu_0)=0, \qquad J_+\psi(\lambda,\mu_1)=0$$

でなければならない．もしそうでなければ，(5.19) により，左辺はそれぞれ，$\mu_0-\hbar$, $\mu_1+\hbar$ の固有関数になって，μ_0, μ_1 が最小，最大固有値である仮定に反する．これらの左辺におのおの J_+, J_- を掛ければ，

$$J_{\mp}J_{\pm}=J_x^2+J_y^2\pm i(J_xJ_y-J_yJ_x)=J_x^2+J_y^2\mp\hbar J_z$$

である．(5.17) により，

$$(J_x^2+J_y^2+\hbar J_z)\psi(\lambda,\mu_0)=(\lambda-\mu_0^2+\hbar\mu_0)\psi(\lambda,\mu_0)=0,$$
$$(J_x^2+J_y^2-\hbar J_z)\psi(\lambda,\mu_1)=(\lambda-\mu_1^2-\hbar\mu_1)\psi(\lambda,\mu_1)=0.$$

μ の 最小値，最大値に対する 固有関数 $\psi(\lambda,\mu_0),\psi(\lambda,\mu_1)$ は 0 でないから，

$$\lambda-\mu_0^2+\hbar\mu_0=0,\qquad \lambda-\mu_1^2-\hbar\mu_1=0$$

でなければならない．この二つを引き算して

$$(\mu_1+\mu_0)(\mu_1-\mu_0+\hbar)=0.$$

$\mu_1\geq\mu_0$ だから，これから $\mu_0=-\mu_1$ を得る．(5.21) により，$\mu_1-\mu_0$ は $\hbar$ の整数倍または 0 である．この値を $2j\hbar$ とすれば，

$$\mu_0=-j\hbar,\qquad \mu_1=j\hbar,$$
$$\lambda=j(j+1)\hbar^2$$

を得る．よって

5-e 〈$\mathbf{J}\times\mathbf{J}=i\hbar\mathbf{J}$ の交換関係を満足する $\mathbf{J}^2$ の固有値は $j(j+1)\hbar^2$ で，その固有状態は J_z の固有値：

$$\mu=m\hbar=j\hbar,\ (j-1)\hbar,\ \cdots,\ -j\hbar \tag{5.22}$$

に対する $2j+1$ 重の縮重を持つ．ここに j は 0 または正の整数あるいは半奇数値：0, $^1/_2$, 1, $^3/_2$, $\cdots\cdot$ をとる．j が，0 または正整数あるいは半奇数であるに従って，m も 0 または正負の整数，あるいは半奇数値をとる．m の最大値は j，最小値は $-j$ である．〉

この状態の固有関数を，λ,μ の代りに j,m を用いて $\psi(j,m)$ と記すことにしよう[1]：

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{J}^2\psi(j,m)&=j(j+1)\hbar^2\psi(j,m),\\ J_z\psi(j,m)&=m\hbar\psi(j,m).\end{aligned}\right\}\tag{5.23}$$

そしてこの状態を簡単のため，〈$\mathbf{J}$ が j なる値をとる状態〉と略称することにする．実際 5-e からわかるように，$\hbar$ は角運動量を計る自然単位である．

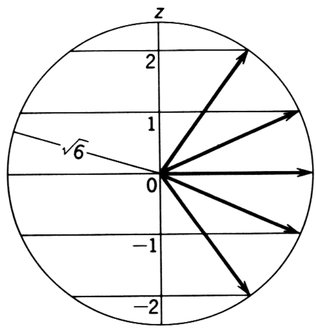
これを前に求めようとした角運動量 $\mathbf{L}$ の場合に適用すると，そのときには L_z の固有値は $\hbar$ の 0 または整数倍に限られた．(5.13)．従って

5-f 〈$\mathbf{L}^2$ の固有値は $l(l+1)\hbar^2$ ($l=0,1,2,\cdots\cdot$) で与えられる．この状態は L_z の $-l\hbar$ から $l\hbar$ までの値に対する $2l+1$ 重の縮重を持つ．〉

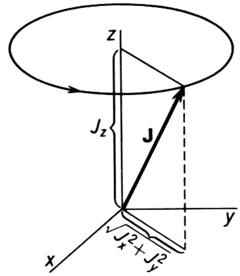
1) $|jm\rangle$ という記号がよく使われる．

これによって見れば，j が半奇数 $^1/_2$, $^3/_2$, $\cdots\cdot$ の場合は，通常の角運動量にはあらわれないので，交換関係 (5.15) による定義は角運動量の定義としては広すぎるように思われるが，実は j の半奇数値に対するものが，後に電子スピンの角運動量として必要になってくるので，量子力学的にはかえってこの定義が最も一般的なものとして用いられることになる．

5-3 方向量子化 角運動量 $\mathbf{J}$ の大きさが $\sqrt{j(j+1)}\,\hbar$ で，そのある方向に対する成分が $j\hbar$, $(j-1)\hbar$, $\cdots$, $-j\hbar$ の $2j+1$ 個に限られていることを，$j=2$ の場合につき古典力学的像で示せば 5-1 図のようになる．ベクトル $\mathbf{J}$ は図に示したような J_z の異なる5個の位置をとり得る．その大きさは $|\mathbf{J}|=\sqrt{j(j+1)}\,\hbar=\sqrt{6}\,\hbar$ である．このように大きさ一定の角運動量ベクトルが空間でとり得る方向が有限個に限られていることを〈方向量子化〉と呼んでいる．ただし z 軸の方向はどう選んでもよいのであるから，この像は完全なものとはいえないのはもちろんである．なお $J_x{}^2+J_y{}^2$ の値 $\{j(j+1)-m^2\}\hbar^2$ が一定であるから，$\mathbf{J}$ の xy 平面への射影の大きさは一定である．それにもかかわらず，J_x, J_y が不定であることは，この模型では，ベクトル $\mathbf{J}$ が z 軸のまわりに歳差運動をなすことで表わされる．なお，z 成分の最大なものが $j\hbar$ であるのに，$\mathbf{J}$ の大きさが $\sqrt{j(j+1)}\,\hbar$ で，$j\hbar$ より大きいのは，この J_x, J_y の不定さを残すためと解釈される．次にこれらの演算子がどういうものになるかを求めよう．



5-1 図



5-2 図

(5.23) を満足する固有関数 $\psi(j,m)$ に対しては，(5.20) により，

$$J_\pm\psi(j,m)=C_\pm\psi(j,m\pm1).$$

$C_\pm$ を定めるため，この両辺のノルムを作る．スカラー積の性質 (3.17), (3.18) を用いて，

$$(J_\pm\psi, J_\pm\psi)$$
$$=(J_x\psi, J_x\psi)\mp i(J_y\psi, J_x\psi)\pm i(J_x\psi, J_y\psi)+(J_y\psi, J_y\psi).$$

しかるに J_x, J_y は自己共役演算子であるから，これは（(3.22) 参照）

$$(\psi, (J_x^2+J_y^2\pm i(J_xJ_y-J_yJ_x))\psi)$$
$$=(\psi, (\mathbf{J}^2-J_z^2\mp\hbar J_z)\psi)$$

に等しい．よって $\psi(j, m)$ が規格化されてるとすれば，

$$\{j(j+1)-m(m\pm1)\}\hbar^2=|C_\pm|^2.$$

これから $C_\pm$ が位相 $e^{i\delta}$ を除いて定まる．簡単のため $\delta=0$ ととれば，

$$J_\pm\psi(j, m)=(J_x\pm iJ_y)\psi(j, m)$$
$$=\hbar\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}\,\psi(j, m\pm1). \qquad (5.24)$$

従って

$$J_x\psi(j, m)=\frac{1}{2}\hbar\Big\{\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\,\psi(j, m+1)$$
$$+\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,\psi(j, m-1)\Big\},$$
$$J_y\psi(j, m)=\frac{1}{2i}\hbar\Big\{\sqrt{(j-m)(j+m+1)}\,\psi(j, m+1)$$
$$-\sqrt{(j+m)(j-m+1)}\,\psi(j, m-1)\Big\}$$

である．このようにして作った $\psi(j, m)$ は，各々の j に対し $\|\psi(j, j)\|=1$ としておけば，正規直交系を作る：

$$(\psi(j, m), \psi(j', m'))=\delta_{jj'}\,\delta_{mm'}. \qquad (5.25)$$

5-4 対称性と角運動量 $\mathbf{L}$ の成分どうしの交換関係を求めたついでに，$\mathbf{L}$ と座標および運動量との交換関係を計算しておこう．$\mathbf{L}$ の成分は，x, y, z につき循環的であるから，どれか一つ，例えば L_z につき求めればよい：

$$\left.\begin{aligned}[x, L_z]&=[x, xp_y-yp_x]=-y[x, p_x]=-i\hbar y,\\ [y, L_z]&=[y, xp_y-yp_x]=x[y, p_y]=+i\hbar x,\\ [z, L_z]&=[z, xp_y-yp_x]=0.\end{aligned}\right\}$$

同様にして，

$$[p_x, L_z]=-i\hbar p_y, \qquad [p_y, L_z]=i\hbar p_x, \qquad [p_z, L_z]=0.$$

これから，(5.8) により，

$$[x^2, L_z]=-2i\hbar xy, \qquad [y^2, L_z]=2i\hbar xy \qquad [z^2, L_z]=0,$$

$$[p_x{}^2, L_z]=-2i\hbar p_x p_y, \qquad [p_y{}^2, L_z]=2i\hbar p_x p_y, \qquad [p_z{}^2, L_z]=0.$$

よって

$$[x^2+y^2+z^2, L_z]=0, \qquad [p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2, L_z]=0$$

を得る．すなわち

5-g 〈$x^2+y^2+z^2$, $p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2$ は角運動量 $\mathbf{L}$（あるいはその三つの成分）と交換可能である．〉このことは，スカラー量が，中心を通る任意の直線の周りの回転に対して不変であることを考慮すれば，(5.11) から考えて当然の結果であると言える．

$\mathbf{L}^2$ の固有関数はポテンシャル論に現われる球関数 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ であるが，ここにはその中のごく簡単なものを二，三あげておくにとどめる．

ψを中心からの距離 r のみの関数 $\psi=f(r)$ とすれば，(5.11) により，$L_x f=L_y f=L_z f=0$, 従って $\mathbf{L}^2\psi=0$. よって $\psi=f(r)$ は $l=0$ に対する固有関数である．すなわち

5-h 〈$l=0$ の状態は中心対称である．〉

次に $\psi=xf(r)$ とすれば $L_x{}^2\psi=fL_x{}^2x+xL_x{}^2f=fL_x{}^2x$,

(3.6) により，

$$L_x x=0, \qquad L_x y=i\hbar z, \qquad L_x z=-i\hbar y,$$
$$L_y x=-i\hbar z, \qquad L_y y=0, \qquad L_y z=i\hbar x,$$
$$L_z x=i\hbar y, \qquad L_z y=-i\hbar x, \qquad L_z z=0.$$

よって

$$L_x{}^2x=0, \quad L_y{}^2x=L_y(L_y x)=\hbar^2 x, \quad L_z{}^2x=L_z(L_z x)=\hbar^2 x,$$
$$\mathbf{L}^2x=(L_x{}^2+L_y{}^2+L_z{}^2)x=2\hbar^2 x,$$

すなわち

$$\mathbf{L}^2\psi=1\cdot 2\hbar^2\psi$$

を得る．これは $\psi=xf(r)$ が $l=1$ に対する固有関数であることを示す．同様にして $yf(r)$, $zf(r)$ が $l=1$ に属する固有関数であって，ちょうど縮重度 $2+1=3$ に等しい独立な固有関数系が得られた．これらが直交することは対称の関係から明らかである．例えば積 xy は第一，第三象限で正，第二，第四象限で負で，$|x|$, $|y|$ の等しい点ではその絶対値が同じであるから，積分したものは相殺して 0 となる．

5-i 〈$l=1$ に対する固有関数は $xf(r)$, $yf(r)$, $zf(r)$ である．〉

この中 $zf(r)=rf(r)\cos\theta$ は z 軸の周りの回転に対して不変であるから，L_z の固有値 $m=0$ に属する固有関数である．$m=\pm1$ に対しては，

$$(x+iy)f(r)=rf(r)\sin\theta e^{i\varphi},\quad (x-iy)f(r)=rf(r)\sin\theta e^{-i\varphi}$$

をとればよい.

同様にして，y^2-z^2, z^2-x^2, yz, zx, xy に r のみの関数を掛けたものが $l=2$ の固有関数系になることが証明される.

5-5　角運動量の合成　最後に〈角運動量の合成法〉を述べよう．その前に先ず二つの独立な演算子の和の固有値および固有関数，並びに二つの状態の合成法について記しておく必要がある．ただし独立というのは，状態関数に含まれる変数が二組から成り，第一の演算子はその一組に，第二の演算子は他の一組にだけ作用する意味である．例えば運動エネルギーは

$$\frac{1}{2m}p_x^2,\qquad \frac{1}{2m}p_y^2,\qquad \frac{1}{2m}p_z^2$$

の三つの独立な演算子の和から成る．簡単のため状態が二つの変数 x, y の関数 $\psi(x, y)$ で表わされるとし，演算子 A は変数 x, B は y だけに作用するとする．A, B の固有値 a, b は $A\varphi=a\varphi$, $B\chi=b\chi$ から定まる．そこで $\psi(x, y)=\varphi(x)\chi(y)$ と置けば，$A\psi=\chi A\varphi$, $B\psi=\varphi B\chi$ であるから $C=A+B$ に対しては,

$$C\psi=(A+B)\psi=\chi a\varphi+\varphi b\chi=(a+b)\psi.$$

よって,

5-j　〈A, B を x および y のみに作用する独立な演算子とし，φ, χ を各々の演算子の固有値 a, b に属する固有関数とすれば，$\psi=\varphi\chi$ が演算子 $A+B$ の固有値 $a+b$ に対する固有関数である．これ以外に $A+B$ の固有値は存在しない[1)].〉

最後のことは ψ, χ の完備性から証明できる．すなわち A, B の固有関

---

1)　このことから p_x, p_y, p_z の固有関数が $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_xx}$, $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_yy}$, $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{ik_zz}$ であることから，自由粒子のエネルギー，その固有関数が

$$\frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2+k_y^2+k_z^2)=\frac{\hbar^2\mathbf{k}^2}{2m},$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}^3}e^{i(k_xx+k_yy+k_zz)}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}^3}e^{i\mathbf{kr}}$$

であることがわかる．後者が完備系であることにより,

$$f(\mathbf{r})=\int F(\mathbf{k})e^{i\mathbf{kr}}dV_k\qquad(dV_k=dk_xdk_ydk_z)$$

$$F(\mathbf{k})=\frac{1}{(2\pi)^3}\int f(\mathbf{r})e^{-i\mathbf{kr}}dV\qquad(dV=dxdydz)$$

という，三次元 Fourier 変換の式が得られる.

数の完備系を φ_j, χ_k （$j, k=1, 2, \cdots$）とし，$\psi'(x, y)$ を $\psi_{jk}(x, y)=\varphi_j(x)\chi_k(y)$ と異なる固有関数とすれば，これは ψ_{jk} のすべてと直交しなければならない **3-d**:

$$\iint \bar{\psi}_{jk}(x, y)\psi'(x, y)dxdy=0. \qquad (j, k=1, 2, \cdots)$$

そこで

$$\int \bar{\chi}_k(y)\psi'(x, y)dy=\omega_k(x) \qquad (k=1, 2, \cdots)$$

とすれば，

$$\int \bar{\varphi}_j(x)\omega_k(x)dx=0 \qquad (j=1, 2, \cdots)$$

となる．φ_j の完備性により，$\omega_k=0$: **3-f**. さらに χ_k の完備性を使えば，$\psi'(x, y)=0$ が得られる（証明了）．このことからさらに，

5-k 〈x, y の任意の連続関数 $\psi(x, y)$ は

$$\psi(x, y)=\sum_{j,k} c_{jk}\varphi_j(x)\chi_k(y) \tag{5.26}$$

のように $\psi_{jk}(x, y)=\varphi_j(x)\chi_k(y)$ により展開される．すなわち $\psi_{jk}(x, y)$ が x, y の連続関数に対する完備系である〉

ことがわかる．$\varphi_{jk}(x, y)$ を $\varphi_j(x)$ と $\chi_k(y)$ の〈合成状態〉という．また上記の独立な演算子 A, B に対しては，

$$AB\psi(x, y)=\sum_{j,k} c_{jk}A\varphi_j(x)B\chi_k(y)=\sum_{j,k} c_{jk}a_jb_k\varphi_j(x)\chi_k(y)$$

であるから，可換性: $BA=AB$ が成り立つことは明らかである．

さて問題とする二つの角運動量 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ の合成: $\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$ については，その任意の方向への成分，例えば $J_z=J_{1z}+J_{2z}$ に対しては，上の定理がそのまま当てはまるから，その固有値は

$$m\hbar=(m_1+m_2)\hbar, \tag{5.27}$$

固有関数は

$$\psi(j, m)=\varphi(j_1, m_1)\chi(j_2, m_2) \qquad (m_1+m_2=m)$$

で与えられる．かつ $|m_1|\leq j_1$, $|m_2|\leq j_2$ であるから，

$$|m|\leq j_1+j_2. \tag{5.28}$$

一方 $\mathbf{J}$ の大きさの2乗は，（$\mathbf{J}_1$ の成分と $\mathbf{J}_2$ の成分とは可換であるから）

$$\mathbf{J}^2=(\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2)^2=\mathbf{J}_1{}^2+\mathbf{J}_2{}^2+2\mathbf{J}_1\mathbf{J}_2 \tag{5.29}$$

となり，これは最後の項が存在するため，独立な量の和とならない．しかし，その固有値は次のようにして容易に求められる．

$\mathbf{J}$ の交換関係を考えると，

$$\mathbf{J}\times\mathbf{J}=(\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2)\times(\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2)=\mathbf{J}_1\times\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2\times\mathbf{J}_2+\mathbf{J}_1\times\mathbf{J}_2+\mathbf{J}_2\times\mathbf{J}_1$$

において，例えば

$$(\mathbf{J}_1\times\mathbf{J}_2+\mathbf{J}_2\times\mathbf{J}_1)_z=J_{1x}J_{2y}-J_{1y}J_{2x}+J_{2x}J_{1y}-J_{2y}J_{1x}$$
$$=[J_{1x},J_{2y}]-[J_{1y},J_{2x}]=0.$$

他の成分についても同様であるから，$\mathbf{J}_1\times\mathbf{J}_2+\mathbf{J}_2\times\mathbf{J}_1=0$．また一方で $\mathbf{J}_1\times\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2\times\mathbf{J}_2=i\hbar\mathbf{J}_1+i\hbar\mathbf{J}_2=i\hbar(\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2)=i\hbar\mathbf{J}$ であるから，

$$\mathbf{J}\times\mathbf{J}=i\hbar\mathbf{J}, \tag{5.30}$$

すなわち〈$\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$ に対しても $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ におけると同じ交換関係が成り立つ〉，従って $\mathbf{J}^2$ の固有値は $j(j+1)\hbar^2$ である．j の可能な値は次のようにして求められる．

$\mathbf{J}^2$, J_z の固有値 $j(j+1)\hbar^2$, $m\hbar(|m|\leq j)$ に対する固有関数 $\psi(j,m)$ は次のようにして求められる．$\mathbf{J}_1, J_{1z}$; $\mathbf{J}_2, J_{2z}$ に対する固有関数をそれぞれ $\varphi(j_1,m_1)$, $\chi(j_2,m_2)$ とすれば，5-k により[1]，

$$\psi(j,m)=\sum_{j_1m_1,j_2m_2}C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}\varphi(j_1,m_1)\chi(j_2,m_2). \tag{5.31}$$

ところが $J_z=J_{1z}+J_{2z}$ に対し，

$$J_z\psi(j,m)=m\hbar\psi(j,m),$$
$$J_z\varphi(j_1,m_1)\chi(j_2,m_2)=J_{1z}\varphi(j_1,m_1)\chi(j_2,m_2)+\varphi(j_1,m_1)J_{2z}\chi(j_2,m_2)$$
$$=(m_1+m_2)\hbar\varphi(j_1,m_1)\chi(j_2,m_2)$$

であるから，(5.31) の右辺で m_1, m_2 に対する和は，$m_1+m_2=m$ を満たすものだけに限られる．ところが，φ, χ から作られる m の最大値は，j_1+j_2 であるから，これがまた j の最大値であって，

$$\psi(j_1+j_2,\ j_1+j_2)=\varphi(j_1,\ j_1)\chi(j_2,\ j_2) \tag{5.32}$$

であることがわかる．この両辺に $J_x-iJ_y=J_{1x}-iJ_{1y}+J_{2x}-iJ_{2y}$ を作用させれば，(5.24) により

$$\hbar\sqrt{2(j_1+j_2)}\ \psi(j_1+j_2,\ j_1+j_2-1)$$
$$=\hbar\sqrt{2j_1}\,\varphi(j_1,j_1-1)\chi(j_2,j_2)+\hbar\sqrt{2j_2}\,\varphi(j_1,j_1)\chi(j_2,j_2-1).$$

よって

$$\psi(j_1+j_2,j_1+j_2-1)$$
$$=\frac{1}{\sqrt{2(j_1+j_2)}}\left\{\sqrt{2j_1}\varphi(j_1,\ j_1-1)\chi(j_2,\ j_2)+\sqrt{2j_2}\varphi(j_1,\ j_1)\chi(j_2,\ j_2-1)\right\} \tag{5.33}$$

1) $C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}$ を Clebsch-Gordan 係数または Wigner 係数という．

となり，右辺は確かに $m_1+m_2=j_1+j_2-1$ を満足する二組の φ, χ の積の一次結合になっている．ところが，この二組の関数からは，(5.33) と直交する関数

$$\frac{1}{\sqrt{2(j_1+j_2)}}\left\{\sqrt{2j_2}\,\varphi(j_1, j_1-1)\chi(j_2, j_2)-\sqrt{2j_1}\varphi(j_1, j_1)\chi(j_2, j_2-1)\right\} \tag{5.34}$$

が作られる．これは $(j_1+j_2)(j_1+j_2-1)\hbar^2$ とは異なる $\mathbf{J}^2$ の固有値に対応する固有関数で，$m=j_1+j_2-1$ を J_z の最大の固有値とする

$$\psi(j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-1) \tag{5.35}$$

でなければならない．

(5.35)，(5.34) にさらに J_x-iJ_y を作用させれば，J_z の固有値 $m=j_1+j_2-2$ に対する

$$\psi(j_1+j_2,\ j_1+j_2-2),\qquad \psi(j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-2) \tag{5.36}$$

が得られる．このときには，右辺には m_1, m_2 の

$$j_1-2, j_2;\ j_1-1, j_2-1;\ j_1, j_2-2$$

に対応する三組の φ, χ が含まれる．よって，前と同様に，(5.36) に直交するものとして，

$$\psi(j_1+j_2-2,\ j_1+j_2-2)$$

がもう一つ得られる。

一般に，$m=j_1+j_2-k$ に対する m_1, m_2 の組は

$$m_1:\ j_1-k,\ j_1-k+1,\ \cdots,\ j_1-1,\ j_1,$$
$$m_2:\ j_2,\ j_2-1,\ \cdots,\ j_2-k+1,\ j_2-k$$

であるから，$j_1\geq j_2$ として，$k<2j_2$ であれば，m を 1 減らす（k を 1 増す）ごとに組みの数は 1 ずつ増して $\psi(j_1+j_2-k-1,\ j_1+j_2-k-1)$ が作られる．$k=2j_2$ のとき $\chi(j_2, -j_2)$ が現われ，それ以上 m_2 の方は減らせないから，それから先は m を減らしても j の新しい値はでてこない．よって j の値は，j_1+j_2 から 1 ずつ減って，j_1-j_2 までである．

一般に $j_1\geq j_2$ の制限を徹去すれば[1)]

5-I 〈角運動量の合成 $\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$ に際し，現われる j の値は

$$j_1+j_2,\ j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-2,\ \cdots,\ |j_1-j_2| \tag{5.37}$$

---

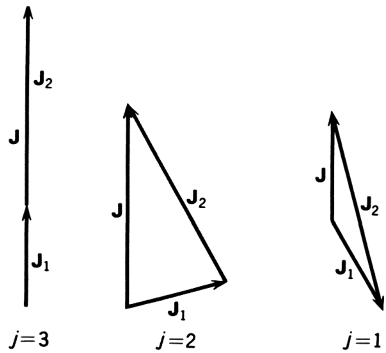
1) 古典的には，二つのベクトル $\mathbf{J}_1$, $\mathbf{J}_2$ の和 $\mathbf{J}$ を作れば，その大きさの間には

$$J_1+J_2\geq J\geq |J_1-J_2|$$

の関係がある．これを量子化したものが (5.37) と考えれば記憶に便であろう．

である.

角運動量の合成の古典力学的表現としては,〈ベクトル模型〉が採用される. 例えば $j=1$ と $j=2$ の値を持つ角運動量 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ を合成して $j=3, 2, 1$ の値を持つ $\mathbf{J}=\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2$ を生ずることを 5-3 図 のように表現する.(5-1 図と違って $|\mathbf{J}|=j$ として描いてある[1].)



5-3 図

演習問題 5

1 $L_x=-i\hbar\left(y\dfrac{\partial}{\partial z}-z\dfrac{\partial}{\partial y}\right)$, $L_y=-i\hbar\left(z\dfrac{\partial}{\partial x}-x\dfrac{\partial}{\partial z}\right)$, $L_z=-i\hbar\left(x\dfrac{\partial}{\partial y}-y\dfrac{\partial}{\partial x}\right)$ につき, $L_xL_y\psi-L_yL_x\psi$, $\cdots\cdot$ を計算し, その交換関係を求めよ.

2 極座標 r, θ, φ を用いれば, 角運動量の演算子が

$$L_\pm=L_x\pm iL_y=\hbar e^{\pm i\varphi}\left(\pm\frac{\partial}{\partial\theta}+i\cot\theta\frac{\partial}{\partial\varphi}\right),\qquad L_z=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi},$$

$$L_x^2+L_y^2+L_z^2=-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

で表わされることを示せ. L_+ の i の符号を変えたものが L_- にならないのはなぜか? ($x\pm iy=r\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$, $z=r\cos\theta$ の関係で, 一度変数を $\xi=x+iy$, $\eta=x-iy$, z に変換してから求めるのが簡単である.)

3 $\psi_\pm=(x\pm iy)f(r)$ が $m=\pm1$ に対する固有関数であることを確かめよ.

4 $(y^2-z^2)f(r)$, $(z^2-x^2)f(r)$, $yzf(r)$, $zxf(r)$, $xyf(r)$ が $l=2$ の固有関数になっていることを示せ. これらの一次結合により $m_z=2, 1, 0, -1, -2$, の固有関数を作れ.

5 $\mathbf{J}^2$, J_z の固有状態 ($J_z\psi=m\psi$) における J_x, J_y の平均値は 0 であることを示せ. $\langle J_x^2\rangle$, $\langle J_y^2\rangle$ はいくらになるか?

---

1) これらの古典力学的の模型表現は, 量子力学の一つの近似表現であることを常に念頭に置いてほしい.

6 $l=1,\ m=1$ の状態で L_x, L_y を測定したらどのような結果が得られるか？

7 $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ が互いに交換する角運動量であるとき，演算子 $\mathbf{J}=\alpha\mathbf{J}_1+\beta\mathbf{J}_2$ が角運動量になるためには，α, β がどのような値をとらなければならないか？

8 角運動量 $\mathbf{J}_1$ と $\mathbf{J}_2$ の間に $\lambda(\mathbf{J}_1\cdot\mathbf{J}_2)$ という形の相互作用があるとき，この相互作用エネルギーは $\mathbf{J}_1{}^2, \mathbf{J}_2{}^2$ $(\mathbf{J}_1+\mathbf{J}_2)^2$, $J_{1z}+J_{2z}$ の値がきまった状態で確定値をもつことを示せ．

9 j_1, j_2, が与えられたとき (5.27) に従って作られる (j, m) 状態の総数は，はじめの状態 (j_1, m_1), (j_2, m_2) の総数に等しいことを示せ．

10 $l=1, l_z=1, 0, -1$ に対応する固有関数を $\varphi_1, \varphi_0, \varphi_{-1}$; $s=\dfrac{1}{2}$, $s_z=\dfrac{1}{2}$, $-\dfrac{1}{2}$ に対応する固有関数を α, β とするとき，$\mathbf{J}^2=(\mathbf{L}+\mathbf{S})^2$, $J_z=L_z+S_z$ の同時固有関数をすべて求めよ．

11 $$\frac{1}{\sqrt{2(j_1+j_2)}}\{\sqrt{2j_2}\,\varphi(j_1, j_1-1)\chi(j_2, j_2)-\sqrt{2j_1}\,\varphi(j_1, j_1)\chi(j_2, j_2-1)\}$$
は $\psi(j_1+j_2, j_1+j_2-1)$ に直交し，$\mathbf{J}^2$ の固有値 $(j_1+j_2-1)(j_1+j_2)$ に属する固有関数であることを示せ．

12 (5.31) において ψ, φ, χ が規格化されているとき，$C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}$ について次の諸性質を証明せよ．

(i) $m\neq m_1+m_2$ なら $C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}=0$,

(ii) $$\sum_{m_1m_2} C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}\, C_{j'm';j_1m_1,j_2m_2}=\delta_{jj'}\delta_{mm'},$$
$$\sum_{j,m} C_{jm;j_1m_1,j_2m_2}\, C_{jm;j_1m_1',j_2m_2'}=\delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}.$$

13 5-i を用いて，一辺 a の立方体の中に閉じこめた電子 $[U=0]$ のエネルギーの値，その固有関数，縮重度を求めよ．

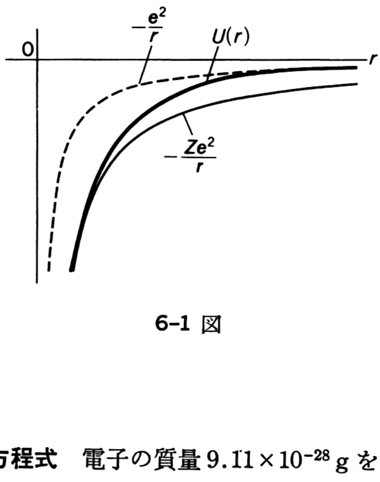
14* 平面波 $\psi=e^{i\mathbf{kr}}$ に対して原点に関する角運動量の測定を行なったとき，どういう結果を得るか．(結果と古典論との対応を記せ．)

6 中心力場における電子

6-1 原子構造と一体近似 量子力学の最初に収めた大きな成果の一つは，原子エネルギー準位の解明である．原子に対しては，Rutherford により，中心に不動と考えられる陽電気を帯びた原子核があり，その周囲を何個かの陰電気を帯びた電子が運動しているという太陽系に類似した模型が提案され (1911)[1]，原子の諸性質の説明に成功した．電子の電荷の絶対値 $e=4.80\times10^{-10}$ e.s.u. は電気量の素量で，電気量はすべてその整数倍である．特に原子核の電荷は，原子が中性であるためには，$+Ze$ である．

1) この模型を最初に考え出したのは長岡半太郎である (1904).

Zはその原子に属する電子の総数,〈原子番号〉と呼ばれる自然数で，その値は,水素,ヘリウム,リチウム,$\cdots\cdot$ と元素の周期律表の順序に従って,それぞれ 1, 2, 3, $\cdots\cdot$ である．原点にある原子核から r なる距離における，中心電荷 Ze による電場のポテンシャルは Ze/r, 従って原点から r_j なる距離にある j 番目の電子位置エネルギーは $-Ze^2/r_j$ である．この外に電子の位置エネルギーには，他の $Z-1$ 個の電子からの斥力によるもの: $\sum_{k<j} e^2/r_{jk}$ (r_{jk} は j 番目の電子と k 番目の電子の間の距離）が付け加わる．この部分はまともに取扱うと非常に厄介なものであるが，後に示すように大体の近似として,〈1個の電子に着目するときには，他の電子の生ずる平均のポテンシャルで置き換えて差支えない.〉このポテンシャルを中心からの距離 r だけの関数とすれば，電子の位置エネルギーは $U(r)$ の形になる．これから導かれる場を〈平均有効電場〉という．原子に属する1個の電子に着目すると，核のごく近くでは，$+Ze$ の電荷が生のままで効くが，核から離れるにつれて他の電子の負電荷が核の正電荷を遮蔽し，核の電荷が段々に減っていくのと同等の結果になる．核からずっと離れると，中性原子では，考えている電子以外の電荷 $-(Z-1)e$ が，中心の Ze を完全に遮蔽し，結果は，中心に $+e$ だけがあるのと同じ場になる．この基礎付けは 7 に与える．そこで我々はまず任意の中心力場 $U(r)$ における電子のエネルギー準位の様子を調べてみることにしよう．



6-1 図

6-2 中心力場での Schrödinger 方程式 電子の質量 9.11×10^{-28} g を（L_z の固有値に現われる m と区別するため）μ と記せば，そのハミルトニアンは

$$H=\frac{1}{2\mu}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)+U(r) \tag{6.1}$$

で与えられる．**5-g** により，$p_x^2+p_y^2+p_z^2$ は角運動量 $\mathbf{L}$ と可換である．また $U(r)$ は極座標 r, θ, φ の中 r だけによるから，$\partial U/\partial\varphi=0$. 従って

$$U\frac{\partial\psi}{\partial\varphi}=\frac{\partial}{\partial\varphi}(U\psi)$$

である．よって（5.10）により，

$$UL_z=L_zU.$$

同様にして，$\mathbf{L}$ の他の成分も U と可換であるから，

6-a　〈中心力場における電子に対しては，ハミルトニアン H は角運動量 $\mathbf{L}$ と可換である.〉

これは古典力学における角運動量の保存則に相当する．3 個の演算子：$H, \mathbf{L}^2, L_z$ が互に交換可能であるから，4-b, 5-b により，

$$H\psi=E\psi,\quad \mathbf{L}^2\psi=\hbar^2 l(l+1)\psi,\quad L_z\psi=m\hbar\psi$$

を同時に満足する関数 ψ が存在する．ところで[1]，

$$\begin{aligned}L_x{}^2&=(yp_z-zp_y)(yp_z-zp_y)\\&=yp_zyp_z+zp_yzp_y-yp_zzp_y-zp_yyp_z\\&=y^2p_z{}^2+z^2p_y{}^2-yp_y(zp_z-i\hbar)-(yp_y-i\hbar)zp_z\\&=x^2p_x{}^2+y^2p_z{}^2+z^2p_y{}^2-xp_xxp_x-2yp_yzp_z+i\hbar(-xp_x+yp_y+zp_z)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{L}^2=L_x{}^2+L_y{}^2+L_z{}^2&=(x^2+y^2+z^2)(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)\\&\quad-(xp_x+yp_y+zp_z)^2+i\hbar(xp_x+yp_y+zp_z)\end{aligned}\qquad(6.2)$$

である．ここに

$$xp_x+yp_y+zp_z=-i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial x}+y\frac{\partial}{\partial y}+z\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

であるから，極座標 r, θ, φ に移れば[2]，

$$xp_x+yp_y+zp_z=-i\hbar r\frac{\partial}{\partial r},$$

$$(xp_x+yp_y+zp_z)^2=-\hbar^2 r\frac{\partial}{\partial r}r\frac{\partial}{\partial r}=-\hbar^2\left(r^2\frac{\partial^2}{\partial r^2}+r\frac{\partial}{\partial r}\right)$$

となる．よって，（6.2）から，

$$p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\mathbf{L}^2}{r^2}.\qquad(6.3)$$

これを（6.1）に代入すれば，Schrödinger 方程式 $H\psi=E\psi$ は

---

1)　$BA=AB-[A, B]$,
$xp_xxp_x=x^2p_x{}^2-i\hbar xp_x$.

2)　$\dfrac{\partial}{\partial r}=\dfrac{\partial x}{\partial r}\dfrac{\partial}{\partial x}+\dfrac{\partial y}{\partial r}\dfrac{\partial}{\partial y}+\dfrac{\partial z}{\partial r}\dfrac{\partial}{\partial z}$, $\dfrac{\partial x}{\partial r}=\dfrac{x}{r}$, $\dfrac{\partial y}{\partial r}=\dfrac{y}{r}$, $\dfrac{\partial z}{\partial r}=\dfrac{z}{r}$ であるから，$\dfrac{\partial}{\partial r}=\dfrac{x}{r}\dfrac{\partial}{\partial x}+\dfrac{y}{r}\dfrac{\partial}{\partial y}+\dfrac{z}{r}\dfrac{\partial}{\partial z}$.

$$\left[\frac{1}{2\mu}\left\{-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{\mathbf{L}^2}{r^2}\right\}+U(r)\right]\psi=E\psi$$

となる．ここに $\mathbf{L}^2\psi=\hbar^2 l(l+1)\psi$ であるから，$\psi=CR(r)/r$ と置けば（C は θ,φ の関数），$\dfrac{\partial^2}{\partial r^2}(r\psi)=r\dfrac{\partial^2\psi}{\partial r^2}+2\dfrac{\partial\psi}{\partial r}$ により，〈動径関数〉$R(r)$ の満足する微分方程式

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}(E-U(r))-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R=0 \qquad (6.4)$$

が得られる．

これを
$$\left\{\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+U(r)\right\}R=ER$$

と書き直して，古典力学の $p_r=\mu\dot{r}$ を用いたエネルギーの式 (2.14)（k は角運動量の大きさ）：

$$\frac{1}{2\mu}\left(p_r{}^2+\frac{k^2}{r^2}\right)+U(r)=E \qquad (6.5)$$

と比較してみると，その対応は

$$p_r\to -i\hbar\frac{d}{dr}, \qquad k^2\to\hbar^2 l(l+1)$$

となる[1]．前者は (3.2) に類似の関係，後者は $\hbar^2 l(l+1)$ が古典的角運動量の大きさの 2 乗に当たっていることを示す．

6-3 Schrödinger 方程式の解 次に方程式 (6.4) の解の様子を考えてみよう．

r の小さい所では，$U(r)$ は核の引力によるポテンシャルが主なもので，$-\dfrac{e^2Z}{r}$ の程度であるから，主要な項だけをとれば，

$$\frac{d^2R}{dr^2}-\frac{l(l+1)}{r^2}R=0 \qquad (6.6)$$

となる．これを解くために，$R=r^\lambda$ と置いて代入すれば，

$\lambda(\lambda-1)-l(l+1)=(\lambda+l)(\lambda-l-1)=0.\quad \lambda=l+1,$ または $-l$

$\lambda=-l$ $(l\geq 1)$ は $r=0$ における条件から解としてとれない．$l=0$ に対する解を除外する理由はややデリケートであるが，ここでは $l=1$ に対する解の全系が $0\leq r<\infty$ で完備系を作っていて，これらと独立な関数（これ

1) $p_r=-i\hbar\dfrac{d}{dr}$ が ψ でなく $r\psi$ に作用するのは，極座標を用いたときの体積素片 dV が $r^2\sin\theta\, dr d\theta d\varphi$ で，従って粒子が r と $r+dr$ の間にある確率が $|\psi|^2 dr$ でなく，$|\psi|^2 r^2 dr=R^2 dr$ に比例するためである．

らすべてと直交する関数）は0であると考えておく.（これは各 $U(r)$ につき証明を要する.）よって r の小さい所では，動径関数は大体

$$R=cr^{l+1} \tag{6.7}$$

で与えられる.

これ以外の解が不要であることは，$0\leq r<\infty$ における $R(r)$ の完備性から示される.（ただし，その証明は，$U(r)$ の関数形を与えなければできないし，一般にそう簡単ではない.）

さてこのような初期値で r の小さい所から出発した解が r の非常に大きな所でどんなになるかを調べてみよう．$r\to\infty$ では，$U(r)$ および $l(l+1)/r^2$ が小になるから，(6.4) は大体

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\frac{2\mu E}{\hbar^2}R=0 \tag{6.8}$$

となる．そこで，

（i）　$E>0$ であれば，$2\mu E/\hbar^2=\alpha^2$ $(\alpha>0)$ として，その解は

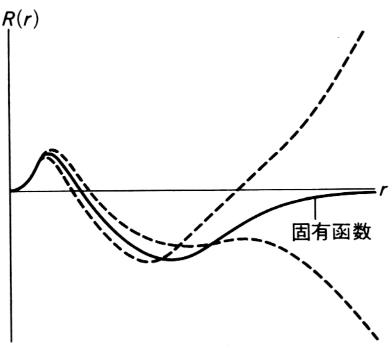
$$R=c_1e^{i\alpha r}+c_2e^{-i\alpha r} \tag{6.9}$$

となり，α の値によらず有限である．この場合〈E のあらゆる値が固有値になり〉，エネルギー単位に対していわゆる〈連続スペクトル〉を得る.

（ii）　$E<0$ のときには，$2\mu E/\hbar^2=-\alpha^2$ $(\alpha>0)$ と置けば，

$$R=c_1e^{\alpha r}+c_2e^{-\alpha r}. \tag{6.10}$$

これは第一項が存在するときには有限にならない．原点から (6.7) の初期値で出発した解が $r\to\infty$ で丁度 $c_1=0$ なる解につながっているときにだけ，$r\to0$ と $r\to\infty$ とでの境界条件が満たされる．すなわち 6-2 図に示したように，一般の E の値に対しては，解が $r\to\infty$ で $\pm\infty$ となり，$r\to\infty$ で0となるのはごく特殊の E の値に限る．（2-5 図と比較せよ.）すなわちこの場合には〈固有値 E は離散的になる.〉



6-2 図

この場合の固有値は，低い方から $n=l+1, l+2, \cdots$ と番号を付ければ[1)]，

6-b　〈中心力場における電子の離散エネルギー準位は，n, l の二つの

1)　n を $l+1$ から勘定するわけは後述する.

整数（≥ 0）により指定される.〉

n, l をそれぞれ〈主量子数〉,〈方位量子数〉と呼んでいる. このエネルギーの値を $E_{n,l}$ とすれば, $E_{n,l}$ は m には無関係である[1]から, その固有状態は $m=-l, \cdots, +l$ に対する〈$2l+1$ 重の縮重を持っている.〉これに属する固有関数は (n, l, m) なる三つの整数の組で指定される. これを〈軌道量子数〉と呼ぶことにしよう. 分光学では $l=0, 1, 2, 3, \cdots\cdots$ に対して $s, p, d, f, \cdots\cdots$ の記号が使用される. 中心力場における電子の定常状態の指定には, これに主量子数を付け加えて $1s$, $3p$ のように記され, これらはそれぞれ $n=1$, $l=0$; $n=3$, $l=1$ の状態を表わす. 前者は単一状態, 後者は（$m=1$, 0, -1 によって区別される）三重縮重状態である.

6-4 水素類似原子 原子に属する電子が1個の場合, すなわち H 原子, He^+ イオン, Li^{++} イオン等に対しては, (6.4) は (Z 原子番号)

$$\frac{d^2R}{dr^2}+\left\{\frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E+\frac{e^2Z}{r}\right)-\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R=0 \tag{6.11}$$

となり, この場合には方程式が解析的に解けて, 固有値が正確に定まる. $E<0$ に対する離散固有値は[2]

$$E_n=-\frac{Z^2B}{n^2}, \qquad B=\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \qquad (n=1, 2, \cdots\cdots) \tag{6.12}$$

---

1) 古典的にはエネルギーが軌道の形だけできまり, 軌道面の向きによらないことに当たる.

2) $\dfrac{2\mu E}{\hbar^2}=-\alpha^2$, $\dfrac{\mu e^2 Z}{\hbar^2}=\beta$ と置けば, (6.11) は

$$\frac{d^2R}{dr^2}-\left\{\alpha^2-2\frac{\beta}{r}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right\}R=0$$

となる. $r\to\infty$ の形から $R=e^{-\alpha r}u(r)$ と置けば, これは

$$u''-2\alpha u'+\left(\frac{2\beta}{r}-\frac{l(l+1)}{r^2}\right)u=0,$$

さらに $r\to 0$ の形から $u=r^{l+1}v(r)$ と置けば,

$$rv''+2(l+1-\alpha r)v'+2\{\beta-\alpha(l+1)\}v=0$$

となる. $v=a_0+a_1r+a_2r^2+\cdots\cdots=\sum_k a_kr^k$ を代入し, r^k の係数を0に置けば,

$$\{k(k+1)+2(k+1)(l+1)\}\,a_{k+1}=2\{\alpha k-\beta+\alpha(l+1)\}a_k.$$

k の或る値 p で, a_p の係数が0になれば, $a_{p+1}=a_{p+2}=\cdots=0$ となり, v は多項式であって, $R=r^{l+1}e^{-\alpha r}v(r)$ は $r\to\infty$ で0になる. よって $p+l+1=n$ と置けば,

$$\alpha=\beta/n, \qquad E=-\frac{\hbar^2\alpha^2}{2\mu}=-\frac{Z^2e^4\mu}{2\hbar^2n^2}$$

を得る. ここに $p, l=0, 1, 2, \cdots\cdots$ であるから, $n=1, 2, \cdots\cdots$ である.

となり1)，$l \leq n-1$ の角運動量の値に対する状態が同じエネルギーを持つ．従って縮重度は

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2 \tag{6.13}$$

である．(6.12) は 1 に記した Bohr の振動数則により Balmer 系列の公式を与える．すなわち水素 $Z=1$ に対し，放射される光の波数は次の式で定まる：

$$\frac{1}{\lambda_{n,n'}}=\frac{\omega_{nn'}}{2\pi c}=\frac{1}{2\pi\hbar c}(E_{n'}-E_n)=R\left(\frac{1}{n^2}-\frac{1}{n'^2}\right),$$

$$R=\frac{\mu e^4}{4\pi\hbar^3 c}=1097\times10^2\,\mathrm{cm}^{-1}.$$

$n=2,\ n'=3,\ 4,\ \cdots\cdot$ に対するものが可視部にある Balmer 系列 $H_\alpha,\ H_\beta,\ \cdots\cdot$ である．$n=1,\ n'=2,\ 3,\ \cdots\cdot$ に対するものは紫外部にあって，Lyman 系列と呼ばれ，$n=3,\ n'=4,\ 5,\ \cdots\cdot$；$n=4,\ n'=5,\ 6,\ \cdots\cdot$，および $n=5,\ n'=6,\ \cdots\cdot$ は赤外部にあって，それぞれ Paschen, Brackett, Pfund 系列と呼ばれている．

$n=1$ は水素の最低エネルギーの状態，すなわち〈基底状態〉である．これに対するエネルギーの絶対値：

$$|E_{1,0}|=B=\frac{\mu e^4}{2\hbar^2} \tag{6.14}$$

は基底状態の水素原子から電子を取り去る，すなわち $E=0$（$r\to\infty$ で運動エネルギー 0）の状態に移すためのエネルギーで，これを〈電離エネルギー〉という．これを電子ボルト，すなわち 1 ボルトの電位差で加速されたとき電子の獲得するエネルギーを単位として測れば，約 13.6 eV となる2)．

(6.13) に示したように，水素原子では主量子数 n の状態では $l=0,\ 1,\ \cdots,\ n-1$ の状態が縮退している．これは Coulomb 力場 $U(r)=-Ze^2/r$ に特有なことで，力場が少しでもこれから異なれば，この縮退は失われる．このような縮退を〈偶然縮退〉と呼んでいる．これに対して，エネルギーが $E_{n,l}$ の状態で，$m=-l,\ \cdots,\ l$ に対する $2l+1$ 重の縮退は，中心

1)　無次元の数 $\alpha=e^2/\hbar c$（微細構造定数）≒1/137 を用いれば，電離エネルギー $B=\frac{\mu c^2}{2}\alpha^2\left(=\frac{1}{2}\varepsilon_0\alpha^2,\ \varepsilon_0\right.$ は電子の相対論的静止エネルギー $\left.\mu c^2\right)$ と書ける．

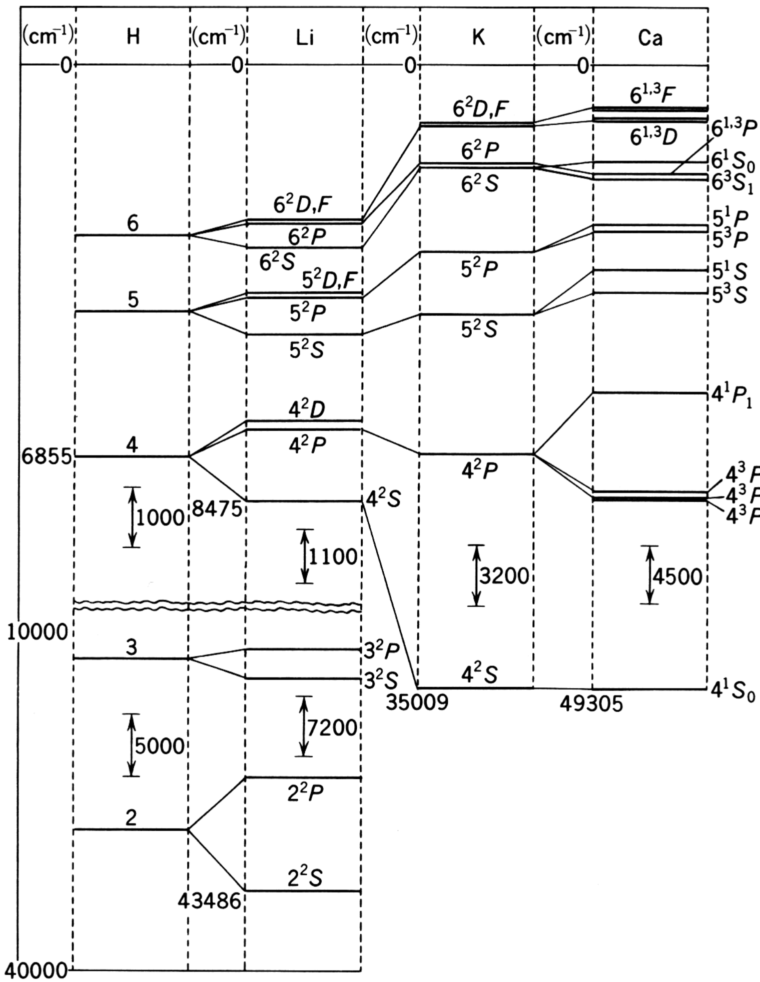
2)　B をリードベリ（Ry と書く）と呼び，原子エネルギーの単位として便利に使用される．原子単位はこの 2 倍である．

力場であるかぎり常に存在するので，〈本来の縮退〉といわれる．そして Coulomb 力場においては主量子数 n の状態に含まれる電子の状態は次の表のようになり，主量子数が n に至って始めて $l=n-1$ の状態が現れるので，一般の中心力場に対してもこれとの対応をつけるため，l の状態の主量子数 n をエネルギーの低いものから順次 $l+1$ から始めて数えるのである．このことはまた n が一定で l の異なる状態のエネルギー差が n の異なるものとの差に比して小さい場合が多いので，実用上の準位の分類にも便利である．

l \ n	1	2	3	4	…
0	1*s*	2*s*	3*s*	4*s*	…
1		2*p*	3*p*	4*p*	…
2			3*d*	4*d*	…
3				4*f*	…

6-5　微細構造とスピン　電子数が2個以上の原子のエネルギー準位については次節以下で論ずることとするが，ただアルカリ金属では，後述するように閉殻をなす原子の芯のまわりに，比較的緩く束縛された1個の電子が運動しているので，そのエネルギー準位の構造は水素類似のものとなる．ただその各準位 E_{nl} は，$l=0$ のものを除き，ごく接近した二重の準位から成る，いわゆる〈微細構造〉を示す．例えば Na のD線 $3p\rightarrow 3s$ が 6Å ほど離れた二重線であることはよく知られているが，これは p 準位が二重であるためである．この事実を説明するために，Uhlenbeck および Goudsmit は，電子が軌道運動の外に，自身のまわりの回転による角運動量を持つという〈電子スピンの仮説〉を樹てた(1925)．ただし古典的像では，点電荷の回転を考えるのは困難なので，有限半径の剛体球として電子を表象することが必要である．これは太陽のまわりを公転している惑星，例えば地球が自転運動をしていることに類似している．この理論は後に Pauli により量子力学的に組織化されたが，Dirac が相対論的電子論を建設するに至って(1928)，点電荷としての電子が固有の角運動量を持つことが理論の必然的帰結として要求されることになり，スピンは相対論的効果として満足な説明が得られるようになった[1)]．ただしここでは微細

1)　剛体は自由度6をもつのに対し，電子の自由度はスピンを含めて4であるから，古典的な剛体模型はあまり適当でない．強いて対応を求めれば，剛体の回転軸の方向が一定していると考えなければならない．スピンの角運動量が，いつも z 軸に平行，または反平行なのはこれを意味しているともいえるが，z 軸は任意に選べるから，この比喩はあまり適当でない．



6-3 図　水素とアルカリ金属，アルカリ土類金属の準位の対応 K, Ca の対応については 7-5 を見よ．(7-1 図には模型的に示したもの．) Ca 4^3P 以外の微細構造は小さくてこの図には示されない（Li 2^2P の分離は 0.337 cm^{-1}）．なお，多電子系の軌道角運動量の L を示す S, P, D には大文字を使う．アルカリ金属では，一電子の $s, p, d, \cdots\cdots$ と一致する（12 参照）．

構造の詳細を論ずるつもりはないのでその導き出し方は省略して，単に電子の持つ性質として，次の事実を記すにとどめる．（以下1個の電子の角運動量には小文字 $\mathbf{l}$ を用いる．）

6-A　〈電子は軌道運動による角運動量 $\mathbf{l}$ の外に，固有の角運動量 $\mathbf{s}$ を持つ．これを〈スピン〉という．その値は $s=(1/2)\hbar$ である．〉

このスピンに対する自由度を電子の内部自由度ということもある．

$\mathbf{s}$ は角運動量として当然 $\mathbf{s}\times\mathbf{s}=i\hbar\mathbf{s}$ の交換関係を満足するが，その値は半奇数1/2で，前節に記した角運動量に対する半奇数の量子数が実現したわけである．このスピン角運動量に対し，(3.5) で与えられる角運動量を〈軌道角運動量〉という．電子の状態関数は空間座標 x, y, z の外にスピン状態を表わす変数 σ の関数である．スピン変数の値としては，例えばスピンの成分 s_z の固有値を表わす m_s（スピンが上向きか，下向きかに従って $\pm1/2$）をとることができる．ただし変数 σ は $\pm1/2$ の二つの値しか取らないから，$-\infty$ から $+\infty$ までの連続値をとる空間座標 x などとはやや様子が違ってい．例えばスピン関数 $f(\sigma)$ の σ についての積分は，$\sigma=1/2$ と $\sigma=-1/2$ に対する和で置き換えられる．従ってスピン関数 $\varphi(\sigma)$ と $\chi(\sigma)$ のスカラー積は

$$(\varphi, \chi)=\sum_\sigma \bar{\varphi}(\sigma)\chi(\sigma)=\bar{\varphi}\left(\frac{1}{2}\right)\chi\left(\frac{1}{2}\right)+\bar{\varphi}\left(-\frac{1}{2}\right)\chi\left(-\frac{1}{2}\right) \quad (6.15)$$

で定義される．

スピン状態を表わす関数 $f(\sigma)$ に対する正規直交基底としては $\mathbf{s}^2$, s_z の固有関数 $\psi(s, m_s)$（(5.23) 参照）

$$\psi\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)=\alpha(\sigma)=\delta_{\sigma,1/2}, \qquad \psi\left(\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)=\beta(\sigma)=\delta_{\sigma,-1/2} \quad (6.16)$$

をとることができる．これらに対しては事実，

$$\left.\begin{aligned}\sum_\sigma |\alpha(\sigma)|^2 &= 1+0 =1,\\ \sum_\sigma \bar{\alpha}(\sigma)\beta(\sigma)&=1\cdot0+0\cdot1=0,\\ \sum_\sigma |\beta(\sigma)|^2 &= 0+1 =1\end{aligned}\right\}$$

なる正規直交性が成り立つ．これに $\mathbf{s}$ を作用した結果は，5-e，(5.24) により，

$$s_+\alpha=(s_x+is_y)\alpha=0, \quad s_-\alpha=(s_x-is_y)\alpha=\hbar\beta, \quad s_z\alpha=\frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad (6.17_1)$$

$$s_+\beta=(s_x+is_y)\beta=\hbar\alpha,\quad s_-\beta=(s_x-is_y)\beta=0,\quad s_z\beta=-\frac{1}{2}\hbar\beta \quad (6.17_2)$$

である．

ここでスピンについての記号をもう一度整理しておこう．$\mathbf{s}$（スピン），s_z（その z 成分）は演算子，m_s は s_z の固有値 $m_s\hbar$ を示す数，σ は 1/2, −1/2 の二つの値をとる変数である．たった二つの値をとる変数 σ を用いたのは，一般に −∞ から +∞ の間の値をとる連続変数 x の関数 $f(x)$ の記号と合わせたためで，やや牛刀である．（3–8 での考え方を逆行している．6–7 ではもうちょっと違った解釈を与える．）

6-C 〈中心力場における電子の定常状態は軌道量子数とスピン量子数 n, l, m, m_s で指定される．〉（s は 1/2 にきまっているから，書く必要はない．）これらの全部が確定値を持つ状態は純粋状態である．

古典的に電荷を持った剛体球が回転すれば，角運動量 $\mathbf{s}$ に比例する磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}$ を持つ[1]．従ってこれが電場内で軌道運動をすればそれに応じたエネルギーを持つ．電子が静止した系では，原子核がそのまわりを回るために生ずる環状電流により，電子には磁場が働く．従って電子の磁気モーメントの向きによって異なるエネルギーを持つ．そのエネルギーの正確な表式はこれも Dirac の電子論から導き出せるのであるが，さしあたりの目的としてはハミルトニアンにこれに相当する項，いわゆる〈スピン軌道相互作用〉が付け加わることを了解すればよい．

この項が $\mathbf{l}$ および $\mathbf{s}$ と可換でないため，定常状態では全角運動量 $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ に対してのみ保存則が成り立ち，$\mathbf{j}^2$ および j_z だけが確定値 $j(j+1)\hbar^2$, $m\hbar$ を持つ．エネルギーはこの中 j のみによる．ところが $s=(1/2)\hbar$ であるから，(5.27) により，j は，$l=0, j=\dfrac{1}{2}$ の場合を除き，

$$j=l\pm\frac{1}{2} \qquad (\, l=1, 2, \cdots\cdots \,) \qquad (6.18)$$

なる二つの値をとる．スピンの影響を入れなければこの二つの j の状態は縮退しているが，この項のためその縮退が除かれて僅かながらエネルギーの値に違いを生ずる．これが，E_{nl} の準位が $l\geq 1$ に対して，僅かながら

1) Dirac の理論によれば

$$\boldsymbol{\beta}=\frac{e}{2mc}\mathbf{s}\ (\text{ボーア磁子 17–3 参照}),\quad \beta_{\mathrm{B}}=\frac{e\hbar}{2mc}=0.927\times10^{-20}\,\mathrm{erg\cdot gauss^{-1}}.$$

地球も永久磁気モーメントを有するからこの点も太陽系と原子との類似が皮相的には完全である

二つに分かれることの説明である．ただし $l=0$ に対しては $j=1/2$ だけであるから，s 項は分裂しない．例えば Na のD線に対しては $3s$ は分かれないが，$3p$ が $j=\frac{1}{2}$，$\frac{3}{2}$ の二つの準位に分かれるので，$3p\rightarrow 3s$ のスペクトル線が二重線になる．j を〈内量子数〉と呼ぶ．水素原子の各準位についても同じことが起るわけであるが，水素では主量子数 n に $l=0$ から $l=n-1$ までの状態が縮退しているので，全体として相対論的取扱いを必要とする．かつその分離の大きさはアルカリ金属に比べてはるかに小さい．

j が H と可換であることは，ハミルトニアンが中心対称であることによる必然的の結論であるが，古典的模型から，また Dirac 理論の近似として，導かれるスピン軌道相互作用

$$\xi(r)\mathbf{ls}$$

に対しては[1]，直接次のようにして証明される．$\xi(r)$ は $U(r)$ と同様 **l, s** のいずれとも可換である．次に

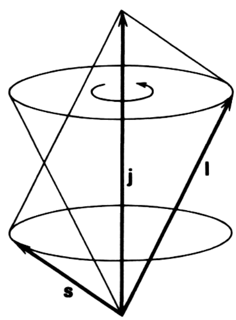
$$[l_x,\ l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=i\hbar(l_zs_y-l_ys_z),$$
$$[s_x,\ l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=i\hbar(l_ys_z-l_zs_y)$$

であるから

$$[l_x+s_x,\ l_xs_x+l_ys_y+l_zs_z]=0,$$

l_y+s_y，l_z+s_z についても同様であるから，

$$[\mathbf{j},\mathbf{ls}]=0.$$

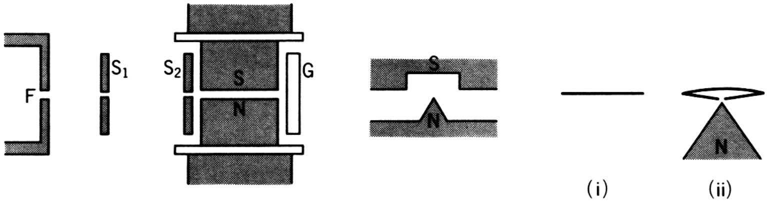


6-4 図

定常状態で **j** だけが一定で，**l, s** が確定しないことを古典力学的に表わすには，一定のベクトル **j** のまわりに，その分ベクトル **l** および **s** が歳差運動をなす模型が説明に便である (6-4 図)．

6-6 Stern-Gerlach の実験 スピンの存在を直接示したものに Stern-Gerlach の実験がある (1921)．彼等は電気炉 F から出る銀の蒸気を，スリット S_1, S_2 を通過した後で，6-5 図に示したような特定の形の電磁石の極の間を走らせて，ガラス板 G の上へ蒸着させた．この電磁石は，磁場の強さが一様でないために，鉛直方向に z 軸をとれば，$\beta_z\partial H_z/\partial z$ の力を受ける．$\boldsymbol{\beta}$ は **s** に比例するとすれば，原子線は $m_s=\pm\frac{1}{2}\hbar$ によって二

1) 二つのベクトル **l, s** から作られるスカラー (エネルギーはスカラーである!) として，この形を説明することもできる．



6–5 図

つに分かれるはずである．実験結果は，電磁石に電流を通さないとき一本の線（i）が，電流を通すと（ii）のように二つに分かれることを示した．銀のほかに，Na や水素原子についても同様の結果が得られている．これらの原子の基底状態では，角運動量はどれも s 電子のスピンだけである．(Ag，Na については 10 参照)．この結果はスピンの理論を実証したことになる．

6–7 スピノル 6–5 のスピンに関する記述は，はじめの量子力学の叙述法に忠実に従っているので，多少すっきりしない所がある．これは次のように書き直すとわかりよい．

光の波動の古典論では，その状態を一つの（スカラー）関数 u で表わしていたが，これは Maxwell 理論により電磁場のベクトルとして表わした方が適当で，偏りのような性質もこれによって自然に理解される (16)．同様にスピンを考えに入れた電子の状態は二次元複素空間の V_2 ベクトルと考えた方が理解しやすい．こういう複素二次元ベクトルを〈スピノル〉と呼ぶ．したがって，電子の状態関数は二成分のスピノル $\psi=(\psi_1, \psi_2)$ となる．ここに ψ_1, ψ_2 は x, y, z の（複素数値をとる）関数である．

ユークリッド空間のベクトルは $\mathbf{E}=E\mathbf{e}$（$E=|\mathbf{E}|$，$\mathbf{e}$ は $\mathbf{E}$ と同方向の単位ベクトル）の形に書かれる．そこで，$\mathbf{E}$ を光に対する電場とすれば，$E=E(x, y, z, t)$ は電場の大きさ，$\mathbf{e}$ はその偏りの方向を示す．光の進行方向を z とすれば，$\mathbf{e}$ は x, y 面内にあって，$\mathbf{e}=\cos\theta\,\mathbf{i}+\sin\theta\,\mathbf{j}$ となる．ただし $\mathbf{i}, \mathbf{j}$ は x, y 方向の単位ベクトル，すなわち xy 面内のベクトルの基底，θ は $\mathbf{e}$ が x 軸となす角である．

上の場合にならってスピノルを $\psi=\varphi(x, y, z)\boldsymbol{\chi}$，$\|\psi\|=\sqrt{\|\psi_1\|^2+\|\psi_2\|^2}=\|\varphi\|$，$|\boldsymbol{\chi}|=\sqrt{|\chi_1|^2+|\chi_2|^2}=1$ と書けば，$\boldsymbol{\chi}$ が電子に対し，‘偏り’の役目をしている．χ_1，χ_2 が前に $\chi\left(\frac{1}{2}\right)$，$\chi\left(-\frac{1}{2}\right)$ と書いたものに当たる．空間 V_2

の基底を $\boldsymbol{\alpha}(1,0)$, $\boldsymbol{\beta}(0,1)$ とすれば $\boldsymbol{\chi}=\chi_1\boldsymbol{\alpha}+\chi_2\boldsymbol{\beta}$ である．よって 3 で用いたψは，$\boldsymbol{\psi}$ の‘大きさ’をきめる $\varphi(x, y, z)$ に当たり，スピン関数 $\chi(\sigma)$ がスピンの方向をきめる．(ただし χ_1, χ_2 は複素数であるから，‘偏り’というのは類推の助けに役立つだけである．) $\{\varphi_j(x, y, z)\}$ を完備正規直交関数系とすれば，$\{\varphi_j\boldsymbol{\alpha}, \varphi_j\boldsymbol{\beta}\}$ がスピノルとしての完備系を作る．

演習問題 6

1 71頁の脚注の方法により水素原子 ($Z=1$) の基底状態の規格化された波動関数 $\psi_{1,0}$ は

$$\psi_{1,0}=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2e^{-\frac{r}{a_0}}$$

であることを示せ．

ここに $a_0=\hbar^2/\mu e^2=5.3\times10^{-9}\,\mathrm{cm}=0.53\,\text{Å}$ は Bohr 半径と呼ばれ，電子雲のひろがりのおおざっぱな目安を与える量である．

2 同じようにして，水素原子の $2s$, $2p$ 状態の規格化された波動関数を求めよ．

3 xy 面上を運動する粒子が，原点からの距離 r だけの関数で表わされるポテンシャル $U(r)$ の中で運動しているとき，波動関数は

$$\psi(r, \theta)=f(r)e^{il\theta}$$

の形になることを示せ．l はどのような値をとるか．$f(r)$ をきめる方程式はどうなるか．

4 半径 a の球の中にとじこめられた電子 [$U=0$] の s 状態 ($l=0$) に対するエネルギーの固有値，固有関数を求め，最小固有値に対する固有関数を図示せよ．

5 軌道角運動量を $\mathbf{l}$, スピンを $\mathbf{s}$ とするとき，スピン軌道相互作用のハミルトニアンが

$$H_1=A\mathbf{l}\cdot\mathbf{s}, \qquad (A \text{ は実の定数})$$

のように与えられたとする．

(a) 中心力場 H_0 における固有関数を $\psi_\alpha=|n, l, m_l, m_s\rangle$ とする．

$$2\mathbf{ls}=l_+s_-+l_-s_++2l_zs_z$$

の関係から，

$$(\psi_\alpha, H_1\psi_\beta)=\langle n, l, m_l, m_s|H_1|n, l', m_l', m_s'\rangle$$

は，$l=l'$, $m_l+m_s=m_l'+m_s'$ 以外に対しては 0 となることを示せ．

(b) l, m_l, m_s ($=\pm1/2$) に対する $(\psi_\alpha, H_1\psi_\beta)$ を求めよ．

(c) $\psi=\sum c_\gamma\psi_\gamma$ として，$H=H_0+H_1$ に対し，

$$(\psi_\alpha, (H-E)\psi)=0, \ (\psi_\beta, (H-E)\psi)=0$$

から，固有値 E を A の一次までの近似で求めよ．

6 $2\mathbf{ls}=(\mathbf{l}+\mathbf{s})^2-\mathbf{l}^2-\mathbf{s}^2$ から (l, s, j) 状態での $\mathbf{ls}$ の固有値を求め $A>0$ のとき，$j=l\pm\frac{1}{2}$ のどちらがエネルギーが低いか決定せよ．

7* 無次元数 $\alpha=e^2/\hbar c$（微細構造定数）を用いれば，電荷 Ze の核のまわりの水素類似原子の基底状態のエネルギーの大きさは $\alpha^2Z^2\mu c^2$ の程度になる．これに対して，スピン軌道相互作用は $\alpha^4Z^4\mu c^2$ の程度になることを示せ．（このことから重い原子に対しては，多重項の間隔が静電相互作用の分離に対し，無視できなくなることがわかる．）

7　二電子問題

7-1　変分原理　粒子数が2個以上ある場合について，4，5の結果を一般化することは簡単である．これを2個の粒子の場合につき簡単に記述しよう．

この場合には，状態関数は各粒子の座標 $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ の6個の変数の関数 $\psi(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$となり，〈 $|\psi|^2 dV_1 dV_2$（$dV_1=dx_1dy_1dz_1$, $dV_2=dx_2dy_2dz_2$）が，第一の粒子が（x_1, y_1, z_1）における微小体積 dV_1 の中に，第二の粒子が（x_2, y_2, z_2）における微小体積の dV_2 中にある確率を表わす.〉規格化の条件は，（$dV=dV_1dV_2$ として），

$$\int|\psi|^2dV=\iint|\psi|^2dV_1dV_2=1$$

となる．ハミルトニアンは

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2+U(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2\ z_2) \qquad (7.1)$$

で与えられる．ただし m_1, m_2 は各粒子の質量，

$$\Delta_j=\frac{\partial^2}{\partial x_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_j^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_j^2}, \qquad (j=1,2)$$

$U(x_1, y_1, z_1\ ; x_2, y_2, z_2)$ は位置エネルギーを表わす．

例えば He 原子に対しては，中心に $2e$ の電荷を持つ核があり，そのまわりを2個の電子が運動している模型が採用されるから，各電子の中心からの距離を r_1, r_2，相互の距離を r_{12} とすれば，スピンによる小さい項を省略して，ハミルトニアンは

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu}(\Delta_1+\Delta_2)-\frac{2e^2}{r_1}-\frac{2e^2}{r_2}+\frac{e^2}{r_{12}} \qquad (7.2)$$

となる．ここに μ は電子の質量，

$$\left.\begin{aligned} r_j&=\sqrt{x_j^2+y_j^2+z_j^2}, \qquad (j=1,2) \\ r_{12}&=\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2} \end{aligned}\right\} \qquad (7.3)$$

である．

このようなハミルトニアンに対して，正確に Schrödinger 方程式：$H\psi=E\psi$ を解くことは非常に困難である．また数値的に正確に求まったとしても，六次元空間の関数というのは直感的イメージが作りにくい．むしろ直観的にわかりやすい形に，状態関数を近似的に求める方が，役に立つことが多い．近似計算の基礎になるのは，〈変分原理〉と称せられる次の数学的定理である．

7-a 〈演算子 A に対する最小の固有値 a_1 は，積分

$$I=\int\bar{\varPsi}A\psi\,dV \tag{7.4}$$

の，付加条件

$$\int\bar{\varPsi}\psi\,dV=1 \tag{7.5}$$

の下における極小値であって，I を極小にする関数 ψ が a_1 に属する固有関数である〉．ただし ψ は与えられた境界条件を満足するものとする．

(4.19) により積分 I は状態 ψ における A の平均値 $\langle A\rangle$ に等しい．従って A の固有値 $a_1, a_2, \cdots\cdots$ ($a_1<a_2<\cdots\cdots$) に属する固有関数 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots$ による ψ の展開係数を $c_1, c_2, \cdots\cdots$ とすれば，(4.18) により，

$$I=|c_1|^2a_1+|c_2|^2a_2+\cdots+|c_n|^2a_n+\cdots\cdots. \tag{7.6}$$

かつ，(7.5) により，((3.29) 参照)，

$$|c_1|^2=1-(|c_2|^2+\cdots+|c_n|^2+\cdots\cdots)$$

であるから，I は次のように書かれる：

$$I=a_1+|c_2|^2(a_2-a_1)+\cdots+|c_n|^2(a_n-a_1)+\cdots\cdots.$$

この式の第二項以下は負になることはないから，I の値は

$$|c_2|=\cdots=|c_n|=\cdots=0$$

のとき極小値 a_1 になり，その場合には，ψ は ψ_1 と一致する．

以上は最小固有値 a_1 に関する定理であるが，第二の固有値 a_2 および固有関数 ψ_2 は，(7.5) の外に ψ_2 が ψ_1 と直交する **3-c** という条件：

$$\int\bar{\varPsi}_1\psi\,dV=0 \tag{7.7}$$

を付け加えて，I が極小ということから定まる．この場合には，$c_1=(\psi_1, \psi)=0$ であるから，(7.6) は $|c_2|^2a_2$ から始まり，前とまったく同じ論法で証明が可能である．同様に a_3 は

$$(\psi, \psi)=1, \qquad (\psi_1, \psi)=0, \qquad (\psi_2, \psi)=0$$

の条件のもとで I の極小値である．以下同様にして，一般に〈k 番目の

固有値 a_k は

$$(\psi, \psi)=1, \qquad (\psi_j, \psi)=0 \qquad (j=1, 2, \cdots, k-1)$$

の条件の下における I の極小値として定まる．〉

7-a から，もし ψ が固有関数 ψ_1 に一致しなければ，積分 I の値は a_1 よりも大であること，ψ が ψ_1 に近ければ近いほどその値が I に近づくことがわかる．よって〈ψ_1 の近似関数を作るには，I の値をなるべく小さくするようなものを求めればよい．〉

7-2　一体近似　このことから，二粒子系の状態関数を

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \tag{7.8}$$

の形にとった，いわゆる〈一体近似〉において，$\psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2)$ をどうとれば最良の近似になるかの解答が与えられる．ただし $\mathbf{r}$ と記したのは，一一 x, y, z と書くのは面倒であるからまとめて一つの文字で書いたもので，座標を成分とする位置ベクトルを表わす．(7.8) の形の関数を用いて積分 I の値を出来るだけ小さくするように ψ_1, ψ_2 を定めることが我々の問題である．そのためには ψ_1, ψ_2 を変えたとき積分の値の一次変化が 0 になるものを求めればよい[1]．その場合，複素数値関数 $\psi=u+iv$ の実数部分 u および虚数部分 v を各自独立に変化させるわけであるが，これは $\psi, \bar{\psi}$ を独立に変えることと同等で，かつ I が u, v の実数値関数であるから，その中の一つ，例えば $\bar{\psi}$ だけを変化させれば十分である（32 頁，脚注参照）．

この方法を二粒子系の定常状態に応用してみよう．ハミルトニアン H は一般に次のように書かれる：

$$H=H_1+H_2+H_{12}. \tag{7.9}$$

ただし H_1 は第一の粒子の座標 $\mathbf{r}_1$，およびこれに作用する演算子，H_2 は第二の粒子の座標 $\mathbf{r}_2$ およびこれに作用する演算子だけを含み，H_{12} は両方の粒子の座標（並びに一般には両方の座標に作用する演算子）を含む．例えば He 原子の場合：(7.2) においては，

$$\left.\begin{aligned} H_1&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1-\frac{2e^2}{r_1}, \qquad H_2=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2-\frac{2e^2}{r_2}, \\ H_{12}&=\frac{e^2}{r_{12}} \end{aligned}\right\} \tag{7.10}$$

1)　通常の関数 $f(x)$ の極小値が $df(x)=f'(x)dx=0$ から定まるのと同じ理由である．

である．H_1, H_2 は各々の電子が各個独立に，核の生ずる Coulomb 場（外力場）で運動するときのエネルギー，H_{12} は電子間の相互作用（内力）のエネルギーである．付加条件（7.5）は

$$\int \bar{\varphi}_1 \varphi_1 \, dV_1 = 1, \qquad \int \bar{\varphi}_2 \varphi_2 \, dV_2 = 1$$

と取れば満足される．そうすれば（7.9）に応じて極小にすべき積分は

$$I = I_1 + I_2 + J_{12}, \tag{7.11}$$

$$\left.\begin{aligned} I_1 = \int \bar{\varphi}_1 H_1 \varphi_1 \, dV_1, \qquad I_2 = \int \bar{\varphi}_2 H_2 \varphi_2 \, dV_2, \\ J_{12} = \iint \overline{\varphi_1 \varphi_2} H_{12} \varphi_1 \varphi_2 \, dV_1 \, dV_2 \end{aligned}\right\} \tag{7.12}$$

となる。そこで $\bar{\varphi}_1$ に $\delta\bar{\varphi}_1$ だけの変化を与えれば，これによる I の一次的変化は，

$$\begin{aligned} \delta_1 I &= \delta I_1 + \delta J_{12} \\ &= \int \delta\bar{\varphi}_1 \left\{ H_1 + \int \bar{\varphi}_2 H_{12} \varphi_2 \, dV_2 \right\} \varphi_1 \, dV_1 = 0 \end{aligned} \tag{7.13}$$

である。一方付加条件から $\delta\bar{\varphi}_1$ は，

$$\int \delta\bar{\varphi}_1 \cdot \varphi_1 \, dV_1 = 0$$

を満足しなければならない。これに ε_1 を乗じて，（7.13）から引けば，

$$\int \delta\bar{\varphi}_1 \left\{ H_1 + W_1 - \varepsilon_1 \right\} \varphi_1 \, dV = 0. \tag{7.14}$$

ここに $W_1 = \int \bar{\varphi}_2 H_{12} \varphi_2 \, dV_2$ である．$\delta\bar{\varphi}_1$ は任意に考えた $\bar{\varphi}_1$ の微小変化であるから，これが成り立つためには

$$(H_1 + W_1 - \varepsilon_1)\varphi_1 = 0. \tag{7.15}$$

同様にして $\delta\bar{\varphi}_2$ の係数を 0 と置いて，

$$(H_2 + W_2 - \varepsilon_2)\varphi_2 = 0 \tag{7.16}$$

が得られ $\left(W_2 = \int \bar{\varphi}_1 H_{12} \varphi_1 \, dV_1 \right)$，この両式が φ_1, φ_2 を決定する方程式である．この式を一体問題の Schrödinger 方程式と比較してみると，ここに行なった近似は，第一（第二）の電子に対する第二（第一）の電子の影響として，ハミルトニアンに W_1（W_2）なるエネルギーを付け加えることに当たることが知れる．（7.10）に対しては，

$$W_1 = -e \int \frac{-e|\varphi_2|^2}{r_{12}} dV_2$$

となるが，$|\varphi_2|^2 dV_2$ は，3-B により，第二の電子が dV_2 の中に見出さ

れる確率であるから，$-e|\psi_2|^2$ は，第二の電子の電荷空間分布，すなわち電荷密度 ρ_2 と解釈される．

$$\int \frac{\rho_2 dV_2}{r_{12}} \tag{7.17}$$

は，この連続的な電気密度 ρ_2 の生ずる電場のポテンシャルに等しい．換言すれば，

7-b 〈一体近似においては，第二の電子の存在は，その電荷 $-e$ を電子の存在する確率密度 $|\psi_2|^2$ に従って空間全体に塗りつぶしたと考えたとき生ずる電場で置き換えられる〉

という物理的に考えてはなはだ当然の結論に到達する．この電場が球対称：$W_1(r_1)$ であるとき（そうでないときは球対称になるように，さらに方向に対する平均値で置き換えたものを $W_1(r_1)$ とする），第一の電子は

$$U_1(r_1) = -\frac{2e^2}{r_1} + W_1(r_1), \tag{7.18}$$

同様に第二の電子は

$$U_2(r_2) = -\frac{2e^2}{r_2} + W_2(r_2) \tag{7.19}$$

なる位置エネルギーを持つ中心力場において運動することとなり，前節の結果がそのまま適用できる．

7-3　Hartree の場 (self-consistent field)　(7.15)，(7.16) において W_1 の中には ψ_2 が，W_2 の中には ψ_1 がそれぞれ積分記号の内に含まれているから，これを解析的に解くことは非常に困難で，ほとんど不可能に近い．しかし，ψ_1, ψ_2 に最初適当な関数を仮定し，これを代入して，W_1, W_2 を計算して (7.15)，(7.16) に入れて，この微分方程式を数値的に解き，さらにその解を W_1, W_2 に代入してもう一度 (7.15)，(7.16) を解き直すという逐次計算により，はじめに仮定した ψ_1, ψ_2 と微分方程式の解 ψ_1, ψ_2 とが一致するようになれば，正しい解が求まったわけで，これは数値計算的にやっていけば，労ははなはだ大であるが，ψ_1, ψ_2 を求める精度で正確に定めることができる．今日では，計算機械を用いれば，割合簡単に求められる．このような中心力場における計算を初めて遂行したのが Hartree であるので (1928)，$U_1(r), U_2(r)$ のことを〈Hartree の場〉(または self-consistent field)，上記の近似を〈Hartree 近似〉と呼ぶ．

7-4 Pauli の排他律 一体近似の問題はこれくらいにして，次に一電子問題から二電子問題に移ったとき付け加わる本質的に新しい事柄を，再び He 原子を例にとって述べることにしよう．He 原子のハミルトニアン (7.2) において著しい事実は，〈電子の座標 (x_1, y_1, z_1) と (x_2, y_2, z_2) の交換に対して不変なこと〉である．これは電子というものがすべてまったく同等で，元来区別のできない個体であるためで，ハミルトニアンに限らず，〈あらゆる量につき対称性が成り立つ．〉もしそうでなければ，そのような量につき観測を行なって，電子の区別がつくはずである．これは空間座標 $\mathbf{r}$ のみならず，スピン座標 σ をも含めて成り立つことであるから $\mathbf{r}, \sigma$ を一括して q と記せば，上の事実は，二電子系の状態関数 $\psi(q_1, q_2)$ が，q_1, q_2 の交換に対して，きまった対称性を持つという結論に導く．すなわち $\psi(q_1, q_2)$ において q_1 と q_2 を交換したもの：$\psi(q_2, q_1)$ と $\psi(q_1, q_2)$ とは電子が交換されただけで，同一の状態を表わすから，**3-a** により，c を定数として，

$$\psi(q_2, q_1)=c\psi(q_1, q_2).$$

ここでもう一度 q_1, q_2 の交換を行なえば，

$$\psi(q_1, q_2)=c\psi(q_2, q_1)=c^2\psi(q_1, q_2).$$

よって $c^2=1$, $c=\pm1$ を得る。従って次の二つの場合が可能である：

$$\text{(s)} \qquad \psi(q_2, q_1)=\psi(q_1, q_2), \tag{7.20}$$

$$\text{(a)} \qquad \psi(q_2, q_1)=-\psi(q_1, q_2). \tag{7.21}$$

このような性質を持つ関数 (s) を〈対称な関数〉，(a) を〈反対称な関数〉という．よって，

7-c 〈二電子系の状態関数には電子の座標の交換に対して対称なものか，あるいは反対称なものだけが可能である〉

という結論を得る．このような状態をそれぞれ対称，反対称の状態という．

座標 q_1, q_2 を交換する演算子を P_{12} と記せば，(7.20)，(7.21) はそれぞれ

$$P_{12}\psi_s=\psi_s, \qquad P_{12}\psi_a=-\psi_a \tag{7.22}$$

と書かれる．これは P_{12} の固有値が ±1 で，これに属する固有関数がそれぞれ対称，反対称な関数であることを示している．この演算子 P_{12} に対しては，古典力学的にこれに対応する量がない．これは量子力学に特有な量である．あらゆる物理量が q_1, q_2 の交換に対し不変であるから，〈P_{12} はすべての物理量と交換可能である．〉従って〈あらゆる可能な物理的状態

がその固有状態である.〉この固有状態のどちらが自然に実現されているかは，いままでの量子力学的法則だけではきまらないことで，別に独立な原理を必要とする．Pauli の〈排他律〉がそれである．これを二電子系につき説明すれば次のようになる．

本節のはじめに記したように，2個の電子を持つ原子の定常状態関数は近似的に適当な〈中心力場における一電子関数〉$\psi_1(q_1)$, $\psi_2(q_2)$ の積で表わすことができる：

$$\psi(q_1, q_2)=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2). \tag{7.23}$$

ψ_1, ψ_2 は，前節に述べたように，軌道量子数 n, l, m およびスピン量子数 $m_s(=\pm 1/2)$ で定まる．Pauli は分光学的材料から，次のことを推論した（1924）：

7-A　〈2個あるいはそれ以上の電子が同一の量子数 (n, l, m, m_s) で表わされる状態に存在することはない.〉

(n, l, m, m_s) で指定される各々の量子状態を，電子を入れる箱のように考えれば，上の法則は〈一つの箱には電子1個だけしかいれられない〉ということもできるので，**7-A** を〈排他律〉という．

7-A によれば2個の電子を同一状態 $\psi_1(q)$ に入れることはできないから，$\psi_1(q_1)\psi_1(q_2)=\psi_1(q_2)\psi_1(q_1)=0$ であるが，これは (7.21) (a) を採用することにより満足される：$\psi_1(q_1)\psi_1(q_2)=-\psi_1(q_2)\psi_1(q_1)$．よって上記の法則を，一体近似の定常状態から脱却して，一般に次のように述べることができる．

7-B　〈二電子系の状態関数 $\psi(q_1, q_2)$ は，q_1, q_2 の交換に対して反対称である.〉

これを拡張した〈Pauli の原理〉という．

前にも注意したように，座標 q には空間座標 $\mathbf{r}(x, y, z)$ の外にスピン座標 σ を含んでいる．スピン $\mathbf{s}$ の影響を省略する場合には，合成の法 **5-j** により，

$$\psi(q_1, q_2)=\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2) \tag{7.24}$$

と置くことができる．Pauli の原理によれば，

$$\psi(q_2, q_1)=\varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\chi(\sigma_2, \sigma_1)=-\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\chi(\sigma_1, \sigma_2).$$

よって再び次の二通りの場合が区別される：

$$\text{(i)}\quad \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)=\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad \chi(\sigma_2, \sigma_1)=-\chi(\sigma_1, \sigma_2), \tag{7.25}$$

$$\text{(ii)}\quad \varphi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)=-\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \qquad \chi(\sigma_2, \sigma_1)=\chi(\sigma_1, \sigma_2). \tag{7.26}$$

これを言葉で言い表わせば,

7-d 〈スピン座標の交換につき反対称な状態は空間座標につき対称である. 逆にスピン座標について対称な関数は, 空間座標につき反対称である.〉

そこでまず簡単なスピン関数 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ に注目して議論を進めよう. 2 個の電子のスピン $\mathbf{s}_1$ および $\mathbf{s}_2$ を合成したものを $\mathbf{S}=\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2$ と記せば, $s_1=1/2$, $s_2=1/2$ であるから, **5-l** により, その値は

$$S=1,\ 0$$

である. $S=1$ に対しては, S_z の値を定める量子数 M_s には 1, 0, −1 の 3 個があり, $S=0$ に対しては $M_S=0$ の 1 個のみである. 各電子のスピン関数 (6.16) を

$$\alpha(\sigma_1)=\alpha_1,\quad \beta(\sigma_1)=\beta_1;\quad \alpha(\sigma_2)=\alpha_2,\quad \beta(\sigma_2)=\beta_2, \qquad (7.27)$$

合成スピンの S, M_S 状態の固有関数を $\chi(S, M_S)$ と記せば, $M_S=m_{1s}+m_{2s}$ であるから, (5.32) により,

$$\chi(1, 1)=\alpha_1\alpha_2, \qquad \chi(1, -1)=\beta_1\beta_2 \qquad (7.28)$$

さらに (5.33) により,

$$\chi(1, 0)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2+\alpha_2\beta_1) \qquad (7.29)$$

よって $S=1$ の状態はスピン座標について対称な状態である. $S=0$ に対するスピン関数 $\chi(0, 0)$ はこれに直交するものとして (5.34) から求められる:

$$\chi(0, 0)=\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha_1\beta_2-\alpha_2\beta_1) \qquad (7.30)$$

従って $S=0$ の状態は反対称である. ベクトル模型的には, $S=1$ は $\mathbf{s}_1$ と $\mathbf{s}_2$ とを同じ向きに, $S=0$ は反対向きに合成したものであるので, 各電子のスピンが〈平行〉, ならびに〈反平行〉の状態といういい方もある.

$S=1$ の状態には, スピン $\mathbf{S}$ と軌道角運動量 $\mathbf{L}=\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2$ と合成したもの $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ の値:

$$J=L+1,\ L,\ L-1 \qquad (L\geq 1) \qquad (7.31)$$

に対応する 3 個の状態があり, これらがスピン軌道相互作用のため, ごく僅かながらエネルギーを異にするので, 準位が三つに分かれるいわゆる〈三重状態〉を与え, これに対して $S=0$ は〈一重状態〉である. 以上を総合すれば次の表に要約される:

	多重度	スピン数	スピンベクトル	スピン関数	座標関数
(i)	3	1	平行	対称	反対称
(ii)	1	0	反平行	反対称	対称

(7.32)

量子力学の出る前に，すでに分光学的に見出されていたHe原子のこの二つの状態に対し，ortho，para なる名称が与えられていた．これに対して上記のような，交換効果による量子力学的説明をはじめて与えたのは Heisenberg (1926) である．

7-5 エネルギーの積分 状態の指定に必要なスピンのことはこの程度にとどめ，以下状態を空間座標の関数と考え，これを $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と記そう．この状態関数を一体近似で，二つの関数 $\psi_1(\mathbf{r}_1), \psi_2(\mathbf{r}_2)$ の積で表わしたときのエネルギーの平均値の式は (7.11)，(7.12) によって与えられる．ψ_1，ψ_2 として (7.15)，(7.16) の解をとれば，(7.11) がこの近似におけるエネルギーの値を表わす．ただしこの値は，最低エネルギーに対しては，真の値より常に大である．

(7.11) は状態関数を二つの関数 $\psi_1(\mathbf{r}_1)$，$\psi_2(\mathbf{r}_2)$ の単なる積とした場合につき求められたものであるが，同種の粒子に対しては 7-e により $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ の交換に対して対称かまたは反対称の性質を持たなければならない．単なる積は，$\psi_1=\psi_2$ のとき対称である以外には，きまった対称性を持たない．しかしこのときにも，次のようにして容易にきまった対称性を持つ関数を作り出すことができる：

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\Big\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)+\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)\Big\}, \qquad (7.33)$$

$$\psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)=\frac{1}{\sqrt{2}}\Big\{\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)-\psi_2(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2)\Big\}. \qquad (7.34)$$

これらの関数を用いたときの，

$$E=\int\bar{\psi}H\psi\,dV$$

を計算しよう．$\psi_1(\mathbf{r})$ と $\psi_2(\mathbf{r})$ とがいずれも規格化され，かつ互に直交するものとすれば，H_1, H_2 による部分は (7.33)，(7.34) のどちらに対しても等しく，

$$\langle H_1+H_2\rangle=I_1+I_2$$

を与える[1]．

H_{12} による部分は (7.11) とは違ってきて，

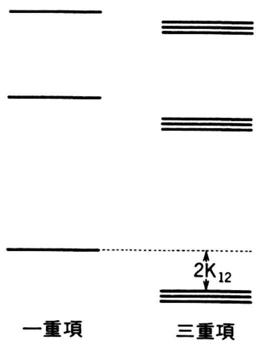
$$\langle H_{12}\rangle = J_{12} \pm K_{12},$$

$$\left.\begin{aligned} J_{12} &= \iint \bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_1)\bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_2) H_{12} \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\, dV_1\, dV_2, \\ K_{12} &= \iint \bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_1)\bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_2) H_{12} \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\, dV_1\, dV_2 \end{aligned}\right\} \qquad (7.35)$$

となる．J_{12} は相互作用のエネルギー，例えば電子間の Coulomb 反発力のエネルギーである．これに対して K_{12} は古典的にこれに相当するもののない，量子力学ではじめて現われたもので，これを〈交換エネルギー〉といい，(7.35) の積分をそれぞれ直接（または Coulomb）積分，交換積分と呼ぶ．この交換エネルギーの存在のため，三重項と一重項の間には $2K_{12}$ だけのエネルギーの差を生ずる．例えばヘリウム原子に対しては，$-e\bar{\varphi}_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r}) = \rho_{12}(\mathbf{r})$ と記せば，

$$K_{12} = \iint \frac{\overline{\rho_{12}(\mathbf{r}_1)}\rho_{12}(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}\, dV_1\, dV_2 \qquad (7.36)$$

となり，ψ_1, ψ_2 に中心力場の関数を入れて計算したものは常に正である．よって He 原子のエネルギー準位を模型的に表わせば 7-1 図のようになる．（ただし基底状態は，どちらの電子も最低のエネルギーをもつ $1s$ 状態にあるから，一重状態である．）



7-1 図

このようにはじめから状態関数の対称性を考慮に入れて，

$$\langle H\rangle = I_1 + I_2 + J_{12} \pm K_{12} \qquad (7.37)$$

を極小とする一体近似関数 $\psi_1(\mathbf{r})$，$\psi_2(\mathbf{r})$ を

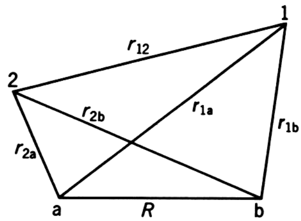
---

1) $$\int \bar{\varphi} H_1 \psi\, dV = \frac{1}{2}\Big\{\int \bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_1) H_1 \psi_1(\mathbf{r}_1)\, dV_1 \int \bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_2)\, dV_2$$
$$+ \int \bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_1) H_1 \psi_2(\mathbf{r}_1)\, dV_1 \int \bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2)\, dV_2$$
$$\pm \int \bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_1) H_1 \psi_2(\mathbf{r}_1)\, dV_1 \int \bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2)\, dV_2$$
$$\pm \int \bar{\varphi}_2(\mathbf{r}_1) H_1 \psi_2(\mathbf{r}_1)\, dV_1 \int \bar{\varphi}_1(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_2)\, dV_2\Big\}$$
$$= \frac{1}{2}(I_1 + I_2).$$

$\langle H_{12}\rangle$ についても同様に計算される．(7.12) では ψ_1，ψ_2 の変数は常に $\mathbf{r}_1$，$\mathbf{r}_2$ に限ったが，今度はこれらが交換されているものがあることを注意を要する．

三重状態と一重状態につき別々に求めれば，Hartree 近似よりはさらに良い近似関数が得られる．これは Fock によりはじめて考案されたので (1930),〈Fock の近似〉と呼ばれている．この場合には ψ_1 と ψ_2 との直交性：$(\psi_1, \psi_2)=0$ をも考慮に入れることができる．

7-6　水素分子　二電子系の他の例としては〈水素分子〉をあげることができる．水素分子 H_2 では，2個の H 原子核 a, b が R の距離にあって，2個の電子がこれに付随している．いま核の運動を無視してこれらを空間に固定したものと考えれば，位置エネルギーは原子核 a, b と電子 1, 2 の間の Coulomb 引力，原子核相互および電子相互の Coulomb 反発力によるものであるから (7-2 図 参照),



7-2 図

$$U=-e^2\left(\frac{1}{r_{1a}}+\frac{1}{r_{1b}}+\frac{1}{r_{2a}}+\frac{1}{r_{2b}}\right)+e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}\right). \qquad (7.38)$$

この中 e^2/R は一定であるから，しばらく省略すれば，ハミルトニアンはやはり (7.9)：

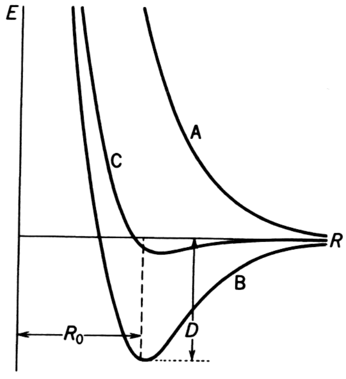
$$H=H_1+H_2+H_{12}$$

の形に書かれる。ここに

$$\left.\begin{aligned} H_1&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_1-e^2\left(\frac{1}{r_{1a}}+\frac{1}{r_{1b}}\right),\\ H_2&=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_2-e^2\left(\frac{1}{r_{2a}}+\frac{1}{r_{2b}}\right),\\ H_{12}&=e^2/r_{12}. \end{aligned}\right\} \qquad (7.39)$$

エネルギーの値を近似的に求めるために，一体近似の関数として，水素原子の基底状態 $n=1$ の固有関数 $\psi_1(r_a), \psi_1(r_b)$ — ただし r_a, r_b は原子核 a, b からの距離 — の積を対称化した (7.33), (7.34) の形の関数により $\langle H\rangle$ を計算すれば，当然 (7.37) と同様の式を得る．ただし各項の計算は He 原子のときよりさらにめんどうである．$\psi_1(r_a)$ と $\psi_1(r_b)$ とが直交関数でないことも計算の複雑さを増す．この計算は Heitler-London および杉浦 (1927) により行なわれた．著しいことは $K_{12}<0$ であって，一重状態の方がエネルギーが低いことである．(7.39) に省いた e^2/R を加え，R の関数としてエネルギーを表わせば 7-3 図のようになる．I_1+I_2

$+J_{12}+e^2/R$ の曲線はごく浅い極小を持ったCのような曲線になる．$C\pm K_{12}$ が曲線 A, B で表わされている．A の状態では原子が接近すればエネルギーが増すから互に反発する．これに反してBでは二原子が近づけば最初はエネルギーが減るから二原子間に引力が働き，さらに核が近づけば反発的になる．その平衡点，すなわち曲線Bの極小値が分子の〈結合エネルギー〉あるいは〈解離エネルギー[1] D〉，これに相当する R_0 が H_2 分子の核間距離を与える．〈結合エネルギー D の大部分は交換エネルギーである．〉



7-3 図

H_2 のようないわゆる同極分子の化合に対しては，古典物理学的にその結合力の原因を極めることがまことに困難であったが，ここに至って，それは電子の〈交換効果〉と称する量子力学的効果によるものであることが判明し，原子価力の秘密の本質が解明されるに至ったのである．これをスピン関数について見れば，反対称の $S=0$ の状態が化合状態を与えるので，一重状態が結合状態であることを〈スピンの飽和〉という言葉で言い表わすこともある．

スピン軌道相互作用が小さくて，その影響は高々スペクトルの微細構造を生ずる程度であるからといって，スピンを軽視するわけにはいかない．Pauli の原理と結合して，間接に交換効果を通して表われるその影響は，原子エネルギー準位における多重項の間のエネルギー差，分子結合における結合エネルギー（eV の程度）などのように重要なものとなって現われるのである．

以上の議論は一体近似で取扱ったものであるから，定性的説明には都合がよいが，例えば He の電離エネルギー，H_2 の結合エネルギーの数値に対してはそうよい近似値を与えない[2](次頁脚注)．このようなものを正確に計算することは，変分原理を使って Hylleraas (1928)，James-Coolidge (1933) 等により遂行され，その結果は実験値と測定誤差範囲内で美事に一致している．この意味で二電子問題の量子力学的理論は定量的にも検証

1) H_2 を二つの原子 H+H に引離すのに要するエネルギー．

済みであるといってよい．

演習問題 7

1　ψ に規格化条件を付けなければ，一般に A の最小固有値に属する固有関数は

$$I=\frac{\int\bar{\psi}A\psi dV}{\int\bar{\psi}\psi dV}=\text{最小}$$

から定まることを示せ．

2　中心力の場で運動する粒子において方位量子数 l を持つエネルギー準位のうち，最低のものを ε_l とすれば

$$\varepsilon_0<\varepsilon_1<\varepsilon_2<\cdots\cdot$$

であることを示せ．(6.4) 式に変分原理を適用せよ．この定理の結果，中心力場では基底状態は常に s 状態であることがわかる．

3　調和振動子のハミルトニアンは

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}x^2$$

で与えられる．この系の基底状態の波動関数を $\psi=ce^{-x^2/2a^2}$ と仮定して，変分法により固有値とパラメタ a を定めよ．次のこの場合には変分法による解が正確な解になっていることを確かめよ．さらに基底状態のエネルギーを持った粒子を古典的に扱ったとすれば turning point（おり返し点）は $x=a$ に対応することを示せ．

4　ヘリウム原子の基底状態 $1s^2\,{}^1S$ のエネルギーを，$1s$ の軌道関数として $Ne^{-\alpha r}$（α はパラメタ）の形にとって，変分原理により計算せよ．

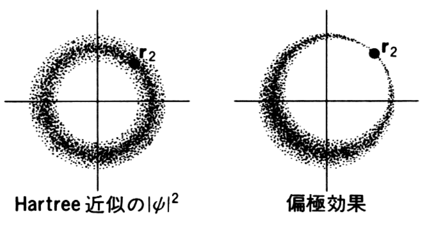
5　陽子と中性子との相互作用のポテンシャルを

$$V(r)=-Ae^{-\frac{r}{a}},\qquad \begin{pmatrix}a=2.18\times10^{-13}\,\text{cm}\\ A=3.27\,\text{MeV}\end{pmatrix}$$

換算質量 $m^*=\frac{1}{2}m$ の一体問題として $l=0$ の束縛状態（重陽子 deuteron）のエネルギーを次の二つの方法により求め比較せよ．

---

2)　一体近似では，例えば $\psi_1(\mathbf{r}_1)$ は $\mathbf{r}_2$ に無関係である．実際は電子の間に反発力が働くから，第二の電子が $\mathbf{r}_2$ にあれば，第一の電子がその近くにいる確率は



7-4 図

減る．この効果を〈偏極〉または〈相関効果〉という．

（i） Schrödinger 方程式を厳密に解く．（ヒント：$\xi=e^{-\frac{r}{2a}}$，ベッセル関数）

（ii） $\psi=ae^{-\frac{\alpha r}{2a}}$ α を変分パラメタとして変分法で．

6 $\mathbf{s}^2=(\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2)^2=\mathbf{s}_1{}^2+\mathbf{s}_2{}^2+2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ から $2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2=\mathbf{s}^2-\mathbf{s}_1{}^2-\mathbf{s}_2{}^2$，従って $2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2$ の $S=1, 0$ における値は $\left(2-\frac{3}{2}\right)\hbar^2=\frac{\hbar^2}{2}$，$-\frac{3}{2}\hbar^2$ である．従って演算子 $\frac{2\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2}{\hbar^2}+\frac{1}{2}$ の固有値は $S=1, 0$ に対しそれぞれ $1, -1$ で $P_{12}{}^{\sigma}$ の固有値と一致する．ただし $P_{12}{}^{\sigma}$ はスピン関数 $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ の σ_1, σ_2 を交換する演算子である．$\mathbf{s}_1\mathbf{s}_2=s_{1x}s_{2x}+s_{1y}s_{2y}+s_{1z}s_{2z}$ により，直接スピン関数（7. 28-30）に施して，上の結果を確かめよ．

8 状態および量の時間的変化，行列力学

8-1 時間を含む Schrödinger 方程式 前節までに論じてきたのは，いわゆる定常状態で，光波について言えば振動数 ω が一定（単色光）の停立波（2.21）に相当するものであった．状態関数 ψ は空間座標 x, y, z の関数で，その振幅を表わす．これを時間に対する微分係数を含んだ波動方程式に戻すにはどうすればよいか？ これを考えるには，やはり平面波（2.19）で表わされる粒子の自由運動から出発するのが近道である．Planck-Einstein - de Broglie の関係によれば，平面波は

$$u=ae^{\frac{i}{\hbar}(p_xx+p_yy+p_zz-Et)} \tag{8.1}$$

で表わされる．これは，（3.2）により，運動量 $p_x\to-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ 等の演算子の固有関数になっている：

$$-i\hbar\frac{\partial u}{\partial x}=p_xu,\quad -i\hbar\frac{\partial u}{\partial y}=p_yu,\quad -i\hbar\frac{\partial u}{\partial z}=p_zu.$$

そうすれば同じようにして，

$$i\hbar\frac{\partial u}{\partial t}=Eu \tag{8.2}$$

の関係から，エネルギー E には，（3.2）に対応して，

$$E\to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{8.3}$$

とおくのが至当であることが了解されよう[1]．平面波の式（8.1）を一般化して，

1) （3.2）では $-i\hbar$,（8.3）では $+i\hbar$ の係数がつくのは，相対論によれば $\frac{\partial u}{\partial x_\nu}$ （$\nu=0, 1, 2, 3$, $x_0=t$, $x_1=x$, $x_2=y$, $x_3=z$）の成分を持つ四次元ベクトルが，共変ベクトルであることに関連している．

$$u=e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(x,\ y,\ z) \tag{8.4}$$

としたときにも（8.2）が成り立つ．ψ を Schrödinger 方程式 $H\psi=E\psi$ の解とし，かつ演算子 H が空間座標だけに作用することを考慮すれば，$Eu=Hu$．よって

$$i\hbar\frac{\partial u}{\partial t}=Hu \tag{8.5}$$

が求める方程式であると考えられる．（すなわち演算子として，$H=i\hbar\dfrac{\partial}{\partial t}$ である[1)]．）

8-A 〈状態が時間と共に変化するとき，その時間的変化は（8.5）で定められる．〉

この方程式も Schrödinger により導かれたので（1926），〈時間的変化を含めた Schrödinger 方程式〉と称せられる．

定常状態 $E=$一定 に対しては，ψ から u に移ることは単に ψ に絶対値 1 の因数 $e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$ を掛けるに過ぎないが，一般には方程式（8.5）の解として，状態関数 u は x, y, z, t の関数となる．ただし我々は状態が空間座標の関数で与えられるとしているから，u に含まれる t の役割は x, y, z とまったく同等ではない．相対論的には，状態が t, x, y, z を座標とする，四次元空間の点の関数として定まることが望ましいが，今までの理論はそこまで進んでいない．例えば規格化にしても，量の平均値にしても，積分は空間領域 dV につき行なわれるので，t はパラメタとして含まれる．すなわち状態は空間における波動像で表わされる，ただこの像が固定していないで時間的に変化することを考えるのである．

この場合

$$\frac{\partial}{\partial t}\|u\|^2=\frac{\partial}{\partial t}(u,\ u)=\left(\frac{\partial u}{\partial t},\ u\right)+\left(u,\ \frac{\partial u}{\partial t}\right)$$
$$=i\{(Hu,\ u)-(u,\ Hu)\}/\hbar=0$$

であるから，$\|u\|$ は時間的に一定である．したがって，これを 1 に規格化しておけば，$|u(x, y, z, t)|^2dV$ が，時刻 t において，x, y, z を含む体積 dV の中に粒子が見出される確率を表わすという解釈はそのまま成り立つ．

---

1)　これから $[t, H]=-i\hbar$ が直ちに導かれる．

(3.2) から，4-e の不確定関係が得られたのと同様，(8.3) から，

8-a 〈時間 t とエネルギー E の不確定 $\Delta t, \Delta E$ の間には

$$\Delta t\, \Delta E \sim \hbar \tag{8.6}$$

の関係がある〉

ことが推論される[1]．

状態 u が時とともに変われば，量 A を観測した結果の値も時間的に変化する．ただし量子力学では，ただ一回の観測結果については確かなことはいえないから，量 A の観測値というのはその期待値（平均値）

$$\langle A\rangle = (u, Au) = \int \bar{u} A u\, dV$$

のことである．その時間的変化を求めると，A は x, y, z; p_x, p_y, p_z の関数で，時間にはよらないとすれば，

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \int \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} A u\, dV + \int \bar{u} A \frac{\partial u}{\partial t} dV$$

(8.5) の共役方程式を作れば，

$$-i\hbar \frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = H\bar{u}$$

H のエルミット性により，

$$\int H\bar{u} A u\, dV = \int \bar{u} H A u\, dV$$

であるから

$$i\hbar \frac{d\langle A\rangle}{dt} = \int \bar{u}(AH - HA) u\, dV = \langle AH - HA\rangle = \langle [A, H]\rangle \tag{8.7}$$

となる．

8-2 Heisenberg 表示 以上は，A が時間に無関係で，u が時とともに変化するという立場から，$\langle A\rangle$ の時間的変化を求めたのであるが，逆に，いつもきまった状態 u_0 をもとにして考えて，量の方が時間的に変わるとしてもよいわけである．これはちょうど，力学で剛体の運動を取り扱うのに，剛体に固定した座標系 M を用いれば，座標軸は運動して変化しているが，剛体の慣性モーメントは M に関して一定である．ところが空間に固定した，時間的に変わらない座標系 F を用いれば，F に関しての

1) t は演算子でないから，4［ノート 2］と同様の考察から証明することはできない．相対論的に類推されるにとどまる．ただし思考実験的としてこの実例をあげることは困難ではない．

慣性モーメントは時間がたつにつれて変わるのと似ている．

（8.5）に従って，状態が変化するという立場による表わし方を Schrödinger 表示，状態を一定として考える見方を Heisenberg 表示という．力学で，空間にも剛体にも固定していない，いろいろの運動座標系が使われるように，量子力学でも，上記二つの表示のほかに，時間的に変化するいろいろの状態を基とした表示があるが，本書では上の二つだけについて述べることにする[1]．

そこで，Heisenberg 表示に従って時間の関数と考えた量 A を $A(t)$ と記せば（8.7）により

8-b　〈量 $A(t)$ の時間的変化の割合は

$$-i\hbar\frac{dA(t)}{dt}=HA(t)-A(t)H=[H, A(t)] \tag{8.8}$$

で与えられる.〉

ただし $d\langle H\rangle/dt=0$ で H は時間的に不変であるから，$H=H(t)$ と書いてもよい．一般に

8-c　$A(t)$ が H と可換であるときには，$A(t)$ は一定（$=A$）である（4-b 参照）．このような量を〈運動の恒量〉という．

以上の見地から，状態関数を用いず，量の間だけで純代数的に量子力学的問題を取扱うことが可能である．しかしこの方法は見掛けの簡単さに似ず，数学的困難に陥ることが多いし，また一般読者には親しみにくいと思われるので，その一部をうかがうにとどめる．今までの取扱いとは古典理論との対応が別の意味で顕著であるから，この方法は量子理論の拡張に役立つかもしれない．

一次元の粒子運動に対して座標および運動量の時間的変化を書き表わしてみよう．ここでは混同のおそれがないから，$A(t)$ の (t) を省く．これらの量の間には交換関係：

$$[x, p]=xp-px=i\hbar$$

が成り立つ．その時間的変化は，（8.8）により，

$$i\hbar\frac{dx}{dt}=[x, H], \qquad i\hbar\frac{dp}{dt}=[p, H] \tag{8.9}$$

で与えられる．これを古典力学の Hamilton 正準方程式（2.5）：

1）　例えば相互作用表示においては系のハミルトニアンを相互作用のない部分 H_0 と相互作用 H_1 に分け，H_0 だけで運動している系からみて演算子を表わす．

$$\frac{dx}{dt}=H_p, \qquad \frac{dp}{dt}=-H_x$$

$\left(H_p=\dfrac{\partial H}{\partial p},\ H_x=\dfrac{\partial H}{\partial x}\right)$ と比較すれば,

$$i\hbar H_x=[H, p], \qquad i\hbar H_p=-[H, x]$$

となる．従って x, p の任意の関数 $f(x, p)$ の微分係数 f_x, f_p を

$$i\hbar f_x=[f, p], \qquad i\hbar f_p=-[f, x] \tag{8.10}$$

と定義するのが適当であることが推知される．実際次の微分公式:

（1） $x_x=1, \quad p_x=0,$

（2） $(f+g)_x=f_x+g_x$, および c を定数として $(cf)_x=cf_x$,

（3） $(fg)_x=f_xg+fg_x$,

および f_p に対する同様の関係は容易に検証されるから，f が x, p の多項式であるときには，通常の微分演算と形式的に同じ結果を与える[1)].

$$H=\frac{1}{2m}(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)+U(x, y, z)$$

に対し,

$$[x, H]=\frac{1}{2m}[x, p_x{}^2]=\frac{1}{2m}\Big\{[x, p_x]p_x+p_x[x, p_x]\Big\}$$

$$=\frac{1}{2m}i\hbar\,2p_x$$

であるから，(8.9) により,

$$\frac{dx}{dt}=\frac{p_x}{m}, \qquad p_x=m\frac{dx}{dt} \tag{8.11}$$

という古典力学の運動量の式を得る．

一方

$$[p_x, H]=[p_x, U]=p_xU-Up_x.$$

右辺の状態 ψ における平均値は

$$(\psi, p_xU\psi)-(\psi, Up_x\psi)$$

$$=-i\hbar\left\{\left(\psi, \frac{\partial U\psi}{\partial x}\right)-\left(\psi, U\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)\right\}$$

$$=-i\hbar\left(\psi, \frac{\partial U}{\partial x}\psi\right)=-i\hbar\left\langle\frac{\partial U}{\partial x}\right\rangle$$

---

1) (1), (3) により，$(x^2)_x=(x\cdot x)_x=x+x=2x$．$(x^3)_x=(x\cdot x^2)_x=x^2+x\cdot 2x=3x^2$，…．一般に $(x^n)_x=n.\ x^{n-1}$．よって (2) により $\left(\sum a_nx^n\right)_x=\sum na_nx^{n-1}$．$p$ に関する微分についても同様である．よって f が x, p の多項式であるときには普通の微分と一致する．

(8.8) と(8.11) とから，

$$m\left\langle\frac{d^2x}{dt^2}\right\rangle=\left\langle-\frac{\partial U}{\partial x}\right\rangle,$$

および，y, z に対する同様な式を得る．よって Newton の運動方程式が，任意の $U(x, y, z)$ に対し，平均値について成り立っていることがわかる．

8-3　振動子　一例として〈調和振動子〉，すなわち原点 O を中心として x 軸上に単振動をする質点について考えよう．位置エネルギーは $U(x)=\frac{1}{2}kx^2$ $(k>0)$ であるから，質点の質量を μ とすれば，ハミルトニアンは

$$H=\frac{1}{2\mu}(p^2+\mu^2\omega^2x^2) \tag{8.12}$$

($\omega=k/\mu$ は単振動の古典力学的振動数)，従って正準方程式は，

$$\frac{dx}{dt}=\frac{p}{\mu}, \tag{8.13}$$

$$\frac{dp}{dt}=-\frac{1}{i\hbar}[H, p]=-\mu\omega^2x$$

とから成る．これからさらに

$$\frac{d^2x}{dt^2}=-\frac{1}{i\hbar}\left[H, \frac{dx}{dt}\right]=\frac{1}{\mu}[H, p]=-\omega^2x \tag{8.14}$$

となり，形式的には古典力学の運動方程式とまったく差違がない．

8-4　行列力学　状態関数を用いずに，直接観測される量の間の関係を問題にする量子力学的問題の取扱い方の代表的なものは Heisenberg の〈行列力学〉である．歴史的にはこれは波動力学と独立に展開されたものであるが，ここではその原型によらず，3，4 の立場から簡単にこれを紹介することにしよう．

任意の状態関数 ψ は，適当な演算子の規格直交固有関数系を用いることにより，

$$\psi=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots$$

のように展開される：(3.30)．その展開係数

$$c_n=(\psi_n, \psi) \qquad (n=1, 2, \cdots)$$

は ψ により一義的に定まる．よって〈この無限数列によって状態 ψ を表わすことができる．〉この表現を用いたとき量 A，あるいはこれに対応する（一次）演算子 $\psi\to\psi'=A\psi$ はどのように表わされるであろうか？

$\psi=\sum_n c_n\psi_n$ から $A\psi=A\sum_n c_n\psi_n=\sum_n c_nA\psi_n$. よって $\psi'=\sum_n c_n'\psi_n$ $(c_n'=(\psi_n,\psi'))$ とすれば，$\psi'=A\psi$ は

$$\sum_n c_n'\psi_n=\sum_n c_nA\psi_n$$

と書かれる．この両辺の ψ_m とのスカラー積を作れば $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots$ の正規直交性により，

$$c_m'=\sum_n A_{mn}c_n, \qquad A_{mn}=(\psi_m, A\psi_n) \tag{8.15}$$

となる．すなわち対応 $\psi\to\psi'=A\psi$ は〈$c_1, c_2, \cdots\cdots$ の一次変換〉により，〈演算子 A はその変換係数 A_{mn}〉で表わされる．

この係数を

$$\left.\begin{matrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} & \cdots \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_{m1} & A_{m2} & \cdots & A_{mn} & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{matrix}\right\} \tag{8.16}$$

のように縦横に配列したものを〈行列〉といい，横に並んだ数列を〈行〉，縦に並んだ数列を〈列〉という．A_{mn} を行列の〈成分〉または〈要素〉，特に対角線上に並んだ $A_{11}, A_{22}, \cdots, A_{nn}, \cdots\cdots$ を〈対角成分〉という．〈$A_{mn}(m, n=1, 2, \cdots)$ を成分とする行列を簡単に (A_{mn}) と記す．〉

演算子 A のエルミット性：(3.22)，およびスカラー積に関する性質 (3.16, 17)：

$$(A\psi_m, \psi_n)=(\psi_m, A\psi_n)=\overline{(\psi_n, A\psi_m)}$$

から，行列成分に対して次の関係が得られる：

$$\overline{A_{nm}}=A_{mn}. \tag{8.17}$$

このような性質をもつ行列を〈エルミット行列〉という．よって，適当な演算子の固有関数系 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots$（これを行列表現の〈基底〉という）をとることにより，

8-d 〈量 A はエルミット行列 $(A_{mn})=((\psi_m, A\psi_n))$ によって表現される．〉

$$(\psi_m,\ cA\psi_n)=c(\psi_m,\ A\psi_n),$$
$$(\psi_m, (A+B)\psi_n)=(\psi_m, A\psi_n)+(\psi_m, B\psi_n)$$

であるから，

8-e　〈量 cA は行列 (cA_{mn})，量 $A+B$ は行列 $(A_{mn}+B_{mn})$ によって表現される．〉

これによって行列に数を掛けること，二つの行列を加えることの定義が与えられた．

次に量 A, B の積 BA につき考えよう．

$$A:\ \psi\to\psi'=A\psi,\qquad B:\ \psi'\to\psi''=B\psi'$$

に対応して，

$$A:\ c_k\to c_k'=\sum_n A_{kn}c_n,\qquad B:\ c_m'\to c_m''=\sum_k B_{mk}c_k'$$

とすれば，

$$BA:\ \psi\to\psi''\ \text{に対しては}$$

$$BA:\ c_m\to c_m''=\sum_{n,k}B_{mk}A_{kn}c_n$$

が対応する．だから

8-f　〈量 A, B が行列 $(A_{mn}), (B_{mn})$ で表現されるときに，積 $C=BA$ は行列：

$$(C_{mn})=\left(\sum_k B_{mk}A_{kn}\right)\tag{8.18}$$

により表現される．〉(8.18) が行列の掛け算の定義を与える．

特に基底 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots$ が A の固有関数系であるときには，

$$A_{mn}=(\psi_m, A\psi_n)=(\psi_m, a_n\psi_n)=a_n(\psi_m, \psi_n)=a_n\delta_{mn}$$

となり，$m=n$ に対する成分すなわち対角成分以外は全部 0 になる．このような行列を〈対角行列〉という．

8-g　〈A の固有関数を基底にとれば，A はその固有値 $a_1, a_2, \cdots\cdots$ を対角成分とする対角行列で表現される：$A_{mn}=a_m\delta_{mn}$〉．

交換関係 (4.6) は

$$(xp-px)_{mn}=\sum_k(x_{mk}p_{kn}-p_{mk}x_{kn})=i\hbar\delta_{mn}\tag{8.19}$$

となる．(δ_{mn}) は，対角成分がすべて 1 である対角行列で〈単位行列〉と呼ばれる．

例えば角運動量 $\mathbf{J}$ を表わす行列を作るのに，5 に記した $\psi(j, m)$ を基底にとれば，行および列の番号は (j, m) で指示され，j が一定の部分では $\mathbf{J}^2$ は $(2j+1)$ 次元の単位行列の $j(j+1)\hbar^2$ 倍，この部分に対して J_z は $m\hbar(j\geq m\geq -j)$ を成分とする対角行列．また $J_\pm=J_x\pm iJ_y$ は，(5.24) により，それぞれ $(m+1, m)$，$(m, m-1)$ 成分が $\hbar\sqrt{(j\mp m)(j\pm m+1)}$

であるような，対角線の一方側にだけ成分を持ったものとなる．例えば $j=2$ 部分だけを書けば，次のようになる（共通因数 $\hbar$ を省く）:

$$J_z = \begin{pmatrix} 2 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 0 & & \\ & & & -1 & \\ & & & & -2 \end{pmatrix} \qquad J_+ = J_x + iJ_y = \begin{pmatrix} & & & & \\ 2 & & & & \\ & \sqrt{6} & & & \\ & & \sqrt{6} & & \\ & & & 2 & \end{pmatrix} \qquad J_- = J_x - iJ_y = \begin{pmatrix} & 2 & & & \\ & & \sqrt{6} & & \\ & & & \sqrt{6} & \\ & & & & 2 \\ & & & & \end{pmatrix}$$

ただし数字の記入してない箇所の成分は0である．

行列表現の基底として，時間的変化をも含めた Schrödinger 方程式の解を用いることもできる．この場合の量 A を表わす行列を $(A_{mn}(t))$ とすれば，

$$A_{mn}(t) = (u_m(t),\ Au_n(t)).$$

$u_n(t)$ として特に〈エネルギーの固有値 E_n に対する解〉:

$$u_n = e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t}\psi_n \qquad (\psi_n \text{ は } E_n \text{ に属する固有関数})$$

をとれば，

$$A_{mn}(t) = e^{i(\omega_m - \omega_n)t}A_{mn} \qquad (\omega_n = E_n/\hbar) \tag{8.20}$$

となる．これは時間的に不変な状態 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdots$ を基底として，変化する状態における量を表現したもので，前に〈$A(t)$ と記したものの行列表現である[1]．〉事実 **8-g** により，$H_{mn} = E_m\delta_{mn}$ であるから，

$$\begin{aligned}(A(t)H - HA(t))_{mn} &\\ &= A_{mn}(t)E_n - E_m A_{mn}(t) \\ &= \hbar(\omega_n - \omega_m)A_{mn}(t)\end{aligned}$$

となり，(8.8) による t に関する微分係数と，(8.20) を直接 t につき微分したものとが一致する．その結果は

$$\omega_m - \omega_n = \omega_{mn} = -\omega_{nm} \tag{8.21}$$

と記せば，

$$\frac{dA_{mn}(t)}{dt} = i\omega_{mn}A_{mn}(t). \tag{8.22}$$

---

1) 96 頁の例にたとえれば，ψ_n は剛体に固定した，u_n は空間に不動な座標系の基底に当たる．

すなわち，

8-h　〈定常状態の固有関数を基底とした行列表現で，$A_{mn}(t)$ を時間 t につき微分することは $i\omega_{mn}$ を掛けるのと同等である.〉

なお，(8.20) から，対角成分 A_{mm} は時間によらないこと，$A_{mn}(t)=B_{mn}(t)$ ならば $A_{mn}=B_{mn}$ なることが知れる.

行列力学では，交換関係および Hamilton の正準方程式を基にして，これらを行列に表現したものによりエネルギーの固有値を計算する．一例として調和振動子に関する取扱いを簡単に示そう.

運動方程式 (8.14) に **8-h** を適用すれば，

$$(\omega^2-\omega_{mn}{}^2)x_{mn}(t)=0.$$

従って，

$$x_{mn}=0 \tag{8.23}$$

か，または

$$\omega_{mn}{}^2-\omega^2=0 \tag{8.24}$$

すなわち〈$\omega_{mn}=+\omega$ かまたは $\omega_{mn}=-\omega$ のときの外は $x_{mn}=0$ である.〉

我々はまだ行列成分の番号 m, n の付け方を定めていないから，これを

$$n=m-1 \quad \text{に対し} \quad \omega_{mn}=\omega,$$
$$n=m+1 \quad \text{に対し} \quad \omega_{mn}=-\omega$$

と定める．これに対応して，

$$n=m\mp1 \quad \text{を除いては} \quad x_{mn}=0$$

となる．よって x の行列成分は対角成分の両隣りだけが残って，他は全部 0 になる.

この 0 でない成分を決定するためには，交換関係：

$$(xp-px)_{mm}=\sum_k(x_{mk}p_{km}-p_{mk}x_{km})=i\hbar$$

を用いる．(8.13) および **8-h** により，

$$p_{mk}=\mu\frac{dx_{mk}}{dt}=i\omega_{mk}\mu x_{mk}.$$

これを上の交換関係に代入すれば，

$$\mu i\sum_k(x_{mk}\omega_{km}x_{km}-\omega_{mk}x_{mk}x_{km})=i\hbar,$$

あるいは $\omega_{km}=-\omega_{mk}$ なることを顧慮し，

$$\sum_k\omega_{mk}x_{mk}x_{km}=-\frac{\hbar}{2\mu}$$

を得る．ところが k についての和は，$k=m-1$，$\omega_{mk}=\omega$ と $k=m+1$，$\omega_{mk}=-\omega$ のほかは 0 であるから，

$$x_{m,m-1}x_{m-1,m}-x_{m,m+1}x_{m+1,m}=-\hbar/2\mu\omega.$$

行列 $(x_{m,n})$ のエルミット性により，$\bar{x}_{n,m}=x_{m,n}$ であるから，これは

$$|x_{m+1,m}|^2-|x_{m,m-1}|^2=\frac{\hbar}{2\mu\omega}$$

と書かれ，$|x|^2$ が等差級数をなすことを示す．右辺は正であるから，この級数には初項がなければならない．m の相対値はきまっているが，その 0 はまだ定っていないから，この初項に対し $m=0$ と取れば，

$$|x_{1,0}|^2=\frac{\hbar}{2\mu\omega},\quad |x_{2,1}|^2=\frac{2\hbar}{2\mu\omega},\quad \cdots,\quad |x_{n,n-1}|^2=\frac{n\hbar}{2\mu\omega},\quad \cdots\cdot$$

となる．従って，(位相因数を省いて，)

$$x_{n,n-1}=x_{n-1,n}=\sqrt{\frac{n\hbar}{2\mu\omega}} \tag{8.25}$$

を得る．一方

$$x^2{}_{nn}=\sum_k x_{nk}x_{kn}=\sum_k |x_{nk}|^2,$$

$$p^2{}_{nn}=-\mu^2\sum_k \omega_{nk}x_{nk}\omega_{kn}x_{kn}=\mu^2\sum_k \omega_{nk}{}^2|x_{nk}|^2$$

であるから，(8.12) に代入して，

$$H_{nn}=\frac{\mu}{2}\sum_k(\omega_{nk}{}^2+\omega^2)|x_{nk}|^2$$

$$=\mu\omega^2(|x_{n,n-1}|^2+|x_{n,n+1}|^2)=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega.$$

よって，

8-i 〈振動子のハミルトニアン (8.12) の固有値，すなわちその可能なエネルギーの値は

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdot) \tag{8.26}$$

で与えられる．〉

このように行列力学的の解き方は，方法は初等的であるがかなり面倒であり，複雑な問題に対しては無力である．ただし量の行列表現は色々な量子力学的問題に便利に使用され，〈特に有限個の基底で問題を取扱う際〉にはたいへん有力な方法である．

[ノート 3]　調和振動子の状態関数

調和振動子に対する Schrödinger 方程式

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(E-\frac{m\omega^2}{2}x^2\right)\psi=0 \tag{A 3.1}$$

の解は，Hermite の多項式

$$H_n(\xi)=(-1)^n e^{\xi^2}\frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n}, \qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdot) \tag{A 3.2}$$

$$H_0(\xi)=1,\ H_1(\xi)=2\xi,\ H_2(\xi)=4\xi^2-2,\ H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi,\ \cdots\cdot \tag{A 3.3}$$

によって表わされる．

(A 3.2) で n の代りに $n+1$ とおき，$\dfrac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}=\dfrac{d^n}{d\xi^n}\dfrac{d}{d\xi}$ と考えれば，

$$H_{n+1}(\xi)=2\xi H_n(\xi)-2nH_{n-1}(\xi), \tag{A 3.4}$$

$\dfrac{d^{n+1}}{d\xi^{n+1}}=\dfrac{d}{d\xi}\dfrac{d^n}{d\xi^n}$ と考えれば，

$$H_{n+1}(\xi)=-\frac{dH_n}{d\xi}+2\xi H_n(\xi) \tag{A 3.5}$$

を得る．(A 3.4) と (A 3.5) から，

$$\frac{dH_n}{d\xi}=2nH_{n-1}(\xi). \tag{A 3.6}$$

(A 3.5) を微分すれば，

$$\frac{dH_{n+1}}{d\xi}=-\frac{d^2H_n}{d\xi^2}+2H_n(\xi)+2\xi\frac{dH_n}{d\xi}$$

で，これは (A 3.6) により $2(n+1)H_n(\xi)$ に等しい．これから $H_n(\xi)$ の満足する微分方程式 (Hermite の微分方程式)

$$\frac{d^2H_n}{d\xi^2}-2\xi\frac{dH_n}{d\xi}+2nH_n=0 \tag{A 3.7}$$

を得る．ここで

$$H_n(\xi)=e^{\xi^2/2}\varphi_n(\xi) \tag{A 3.8}$$

の置き換えをすれば，$\varphi_n(\xi)$ の満足する微分方程式

$$\frac{d^2\varphi_n}{d\xi^2}+\{(2n+1)-\xi^2\}\varphi_n=0 \tag{A 3.9}$$

が得られる．ここでさらに $x=\alpha\xi$ とすれば，

$$\frac{d^2\varphi_n}{dx^2}+\left\{\frac{2n+1}{\alpha^2}-\frac{x^2}{\alpha^4}\right\}\varphi_n=0.$$

これは

$$\frac{2m}{\hbar^2}E=\frac{2n+1}{\alpha^2}, \qquad \frac{m^2\omega^2}{\hbar^2}=\frac{1}{\alpha^4} \tag{A 3.10}$$

とおけば，(A 3.1) と一致する。第二式から

$$\alpha^2=\frac{\hbar}{m\omega}, \tag{A 3.11}$$

これを第一式に代入して，エネルギーの固有値 (8.26)

$$E_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega \qquad (n=0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdot) \tag{A 3.12}$$

が求められる．E_n に対する固有関数は

$$\varphi_n(\xi)=e^{-\xi^2/2}H_n(\xi), \qquad \xi=\frac{x}{\alpha}=x\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \tag{A 3.13}$$

である．（これ以外に固有値のないことは $\varphi_n(\xi)$ の $(-\infty<\xi<\infty)$ における完備性により証明できる．）

$$\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\varphi}_m(\xi)\varphi_n(\xi)d\xi=(-1)^m\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d^m}{d\xi^m}(e^{-\xi^2})H_n(\xi)d\xi \tag{A 3.14}$$

に m 回の部分積分を行なえば，

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}\frac{d^mH_n}{d\xi^m}d\xi$$

となり，H_n は n 次多項式であるから $n<m$ であれば0になる．$m<n$ ならば m と n とを入れ換えれば，結局 $m\neq n$ であれば (A 3.14) は0となり $\{\varphi_n(\xi)\}$ が直交関数系であることがわかる．$m=n$ であれば，$H_n(\xi)$ で ξ^n の係数は 2^n であるから，

$$\int_{-\infty}^{\infty}|\varphi_n(\xi)|^2d\xi=2^nn!\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\xi^2}d\xi=2^nn!\sqrt{\pi}. \tag{A 3.15}$$

従って，規格化された固有関数は

$$\psi_n(x)=C_n\varphi_n(\xi), \qquad C_n=\sqrt{\frac{1}{2^nn!}\sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}} \tag{A 3.16}$$

である．

(A 3.4) に $e^{-\xi^2/2}$ を掛ければ，

$$\xi\varphi_n(\xi)=n\varphi_{n-1}(\xi)+\frac{1}{2}\varphi_{n+1}(\xi). \tag{A 3.17}$$

これに $\alpha C_n=\sqrt{\dfrac{\alpha}{2^nn!\sqrt{\pi}}}$ を掛ければ，

$$x\psi_n(x)=\sqrt{\frac{n}{2}}\alpha\psi_{n-1}(x)+\sqrt{\frac{(n+1)}{2}}\alpha\psi_{n+1}(x). \tag{A 3.18}$$

これから，$x_{mn}=\int\psi_m(x)x\psi_n(x)\,dx$ が $m=n\pm1$ 以外は 0,

$$x_{n-1,n}=\sqrt{\frac{n\hbar}{2m\omega}}, \qquad x_{n+1.n}=\sqrt{\frac{(n+1)\hbar}{2m\omega}} \tag{A 3.19}$$

が得られる．一方 (A 3.8) により，

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi_n}{d\xi}&=-\xi e^{-\xi^2/2}H_n(\xi)+e^{-\xi^2/2}\frac{dH_n}{d\xi}\\&=-\xi\varphi_n(\xi)+2n\varphi_{n-1}(\xi) \qquad [(\text{A }3.6)\text{ による}]\\&=n\varphi_{n-1}(\xi)-\frac{1}{2}\varphi_{n+1}(\xi) \qquad [(\text{A }3.4)\text{ による}]\end{aligned}$$

であるから，

$$\frac{d\psi_n}{dx}=\frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n}{2}}\psi_{n-1}(x)-\frac{1}{\alpha}\sqrt{\frac{n+1}{2}}\psi_{n+1}(x). \tag{A 3.20}$$

従って，

$$p_{mn}=-i\hbar\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\psi}_m(x)\frac{d\psi_n}{dx}dx$$

の0でない成分が

$$p_{n-1,n}=-i\sqrt{\frac{nm\omega\hbar}{2}}=-im\omega x_{n-1,n},\quad p_{n+1,n}=+i\sqrt{\frac{(n+1)m\omega\hbar}{2}}=im\omega x_{n+1,n} \tag{A 3.21}$$

であることがわかる．

演習問題 8

1　自由空間の中での Schrödinger 方程式の一般解は平面波の重ね合わせで表わされる．

$$u(x,t)=\int_{-\infty}^{\infty}c(k)e^{i(kx-\omega t)}dk,\qquad \omega=\frac{\hbar k^2}{2m}$$

初期条件

$$u(x,0)=\frac{1}{a\sqrt{\pi}}e^{-\frac{x^2}{2a^2}+ik_0x}\quad（x=0\ の付近にかたまった波束）$$

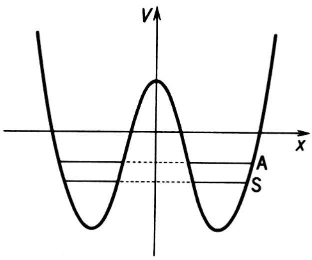
のとき $u(x,t)$ を求め，次のことについて論ぜよ．

（1）　波束の中心はどのような運動をするか？

（2）　波束の大きさは時間と共にどのようにかわるか？

$m=9\times10^{-28}$ g，$a=10^{-8}$ cm　のとき最初の２倍にひろがるに要する時間はどの位か？

2　ポテンシャルが右図のような double minima を持つ一次元問題では，ハミルトニアンの固有関数は x について偶関数のもの S，奇関数のもの A とに分類される．低いエネルギー準位はわずかに分かれた S，A からなると二重項となっている．時刻 $t=0$ に x の期待値が正であると，$t=h/2(E_A-E_S)$ には，x の期待値は負になることを示せ．



8-1 図

3　波動関数 $\psi(\mathbf{r},t)$ が Schrödinger 方程式

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+V\right)\psi \tag{1}$$

を満たすとき，次式を証明せよ．特に $V=0$ のとき (1) の特解である平面波について ρ, $\mathbf{i}$ を求めよ．

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\mathrm{div}\,\mathbf{i}=0.$$

ただし

$$\rho=\bar{\psi}(t)\psi(t),\qquad \mathbf{i}=\frac{\hbar}{2mi}(\bar{\psi}(t)\,\mathrm{grad}\,\psi(t)-\psi(t)\,\mathrm{grad}\,\bar{\psi}(t))$$

4*　上の式を閉曲面 S で囲まれた空間 V につき積分し，ρ を密度とすれば，$\mathbf{i}$ が単位面積当り単位時間に流れ出る量に等しいことがわかる．この流れ $\mathbf{i}$ の式と $\bar{\psi}(t)\mathbf{p}\psi(t)/m=(\hbar/mi)\bar{\psi}(t)\,\mathrm{grad}\,\psi(t)$ との関係を考えよ．全空間に積分したときにはどう違うか？

5 z 方向を向いた一様な静磁場 H_0 のなかを一つの電子が y 方向に等速度運動をしている．そのスピンは最初 z 方向を向いている．$t=0, y=0$ で x 方向に一様な磁場 H_1 が superpose される．スピンが逆転する確率 $P(t)$ を求めよ．

ヒント：
$$i\hbar\dot{\psi}=\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+\frac{2\beta_{\mathrm{B}}}{\hbar}(\mathbf{S}\cdot\mathbf{H})\right\}\psi, \qquad \beta_{\mathrm{B}}=e\hbar/2mc,$$
$$t<0, \qquad \psi=e^{i(ky-\omega t)}\cdot\alpha(\sigma), \qquad \hbar\omega=\frac{\hbar^2k^2}{2m}+\beta_{\mathrm{B}}H_0,$$
$$t>0, \qquad \psi=e^{i(ky-\omega_0 t)}[a(t)\alpha(\sigma)+b(t)\beta(\sigma)], \qquad \hbar\omega_0=\frac{\hbar^2k^2}{2m}.$$

6 Schrödinger 方程式 $i\hbar\dfrac{\partial\psi}{\partial t}=H\psi$ の，初期条件 $t=0$ で $\psi=\psi_0$ に対する解は，$\|H\psi\|<C\|\psi\|$（有界演算子）であるときに，
$$\psi=U(t)\psi_0=e^{-iHt/\hbar}\psi_0$$
で与えられることを示せ．H が時間 t を含む場合にもこれは正しいか．

ヒント：
$$i\hbar\frac{\partial\psi_n}{\partial t}=H\psi_{n-1} \quad (n=1, 2, \cdots\cdot)$$
の逐次近似を用いる．

演算子 A の指数関数は $e^A=1+A+A^2/2+\cdots+A^n/n!+\cdots\cdot$ で定義される．

7 前題の結果を用いて次の式を証明せよ．
$$A(t)=e^{iHt/\hbar}Ae^{-iHt/\hbar}=U^{-1}(t)AU(t),$$
$$\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle=\frac{1}{m}(\langle xp_x\rangle+\langle p_xx\rangle),$$
$$\frac{d}{dt}\langle x^3\rangle=\frac{1}{m}(\langle x^2p_x\rangle+\langle xp_xx\rangle+\langle p_xx^2\rangle).$$

8 $j=1/2,\ 1,\ 3/2$ に対する $\mathbf{J}$ の行列表現を作り，この行列が交換関係
$$\mathbf{J}\times\mathbf{J}=i\hbar\mathbf{J}$$
を満たしていることを確かめよ．

9 2 の問題 6 により調和振動子の $n=0$ に相当する最低エネルギー状態の固有関数は偶関数である．これを x_{mn} が $n=m\pm1$ 以外は 0 であることとから，n 状態の固有関数は，n が偶数か奇数かに従って，それぞれ偶関数，奇関数であることを示せ．

10 一次元調和振動子
$$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{\mu\omega^2}{2}x^2, \qquad H\psi=E\psi$$
において，
$$P=\frac{1}{\sqrt{\mu\hbar\omega}}p, \quad Q=\sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}x, \quad H=\hbar\omega H', \quad E=\hbar\omega\varepsilon$$
によって新しい変数を導入すると，方程式は無次元化されて
$$H'=\frac{1}{2}(P^2+Q^2), \qquad H'\psi=\varepsilon\psi$$
となり交換関係は
$$[Q,\ P]=i$$
となる．この H' の固有状態を解いて，次のことを証明せよ．

（i） 交換関係を用いて

$$H'(Q\pm iP)^n\psi=(\varepsilon\mp n)(Q\pm iP)^n\psi$$

を示せ.

（ii） H' の固有値は負になり得ないから，基底状態 ψ_0 については

$$(Q+iP)\psi_0=0$$

でなければならない．これを解いて基底状態の規格化された波動関数を求めよ.

(iii) $$a=\frac{1}{\sqrt{2}}(Q+iP),\qquad a^\dagger=\frac{1}{\sqrt{2}}(Q-iP)$$

で定義された演算子 $a, a^\dagger$ の交換関係を求め，(i) を考慮して n 番目の励起状態の状態関数を $a^\dagger$ を使って表わせ.

(iv) H' の固有状態を基底にとって P, Q の行列表現を求めよ.

9 摂 動 論

量子力学の諸問題は，数学的な困難のために，完全に解けることはむしろまれで，近似解で満足しなければならないことが多い．しかもその近似の途中で現われる量，言わば方法的に生じた概念が，色々な現象の説明に役立つことが少くない．例えば7の一体近似における交換エネルギーのようなのがそれである．この意味で〈統一的な組織立った近似計算〉は，個々の特殊問題に対する一般性のない精密解より，かえって重視されてよい場合がある．以下述べる摂動計算のようなものはその著しい例である．

本節ではく粒子のハミルトニアンが

$$H=H_0+\varepsilon V \tag{9.1}$$

の形をしていて，H_0 に対する Schrödinger 方程式が完全に解け，第二項 εV が小さい（任意の状態に対して $\varepsilon\langle V\rangle$ が小さいという意味[1]）ときに，H の固有値および固有関数を〈ε のベキで展開して求める方法〉につき記す．第二項 εV を〈摂動エネルギー〉と呼ぶ．これは太陽系の問題において，一つの惑星，例えば地球の運動を求めるのに，木星その他の惑星の質量と，太陽の質量との比が小さいことを利用して，太陽と地球の二体問題の厳密解から出発して，解を上記質量の比 ε で展開して，逐次 ε の高いベキの係数を計算していく天体力学の方法をまねたもので，摂動の名称も

1） 演算子 A のノルムを $\|A\|=\frac{\|Au\|}{\|u\|}$ の上限で定義して，$\|A\|$ の小さいこと．量子力学の演算子には，これを満足しないものが少くないが，その場合の数学的厳密な取扱いについては，加藤敏夫：Perturbation theory for linear operators（Springer, 1966）を参照.

そこから借用してきたものである．

このような計算をする際に，ε についてのベキ級数の収束がいつも問題になるが，これはそう気にかけないでもよいので，いわゆる〈漸近展開〉であっても差支えない．ただしそのときには，適当な ε のベキで近似を打切らないとかえって悪い結果になる．量子力学の問題では，通常第二次以上に近似を進めることはまれである．

摂動計算には，(1) 定常状態における摂動によるエネルギー準位および固有関数の変化の問題と，(2) 摂動による状態の時間的変化の問題の二つに分かれる．先ず (1) の問題から着手しよう．

9-1 定常状態の摂動．i 縮退のない場合 第一の問題は，〈$H_0\psi_n=E_n\psi_n$ なる定常状態のエネルギー E_n および固有関数 ψ_n が摂動 εV のためどのように変化するか〉を求めるのであるが，無摂動系の固有値 E_n の縮退の有無により取扱いに多少の差がある．最初〈状態が単一である場合〉につき考えよう．H の固有値および固有関数を ε のベキに展開して，

$$\left.\begin{aligned} E&=E_n+\varepsilon E'+\varepsilon^2E''+\cdots\cdot, \\ \psi&=\psi_n+\varepsilon\psi'+\varepsilon^2\psi''+\cdots\cdot \end{aligned}\right\} \tag{9.2}$$

とする．これを $H\psi=E\psi$ に代入すれば，ε を含まない項は $H_0\psi_n=E_n\psi_n$ となり，恒等的に満足される．次に両辺における ε の係数を拾い出すと，

$$H_0\psi'+V\psi_n=E_n\psi'+E'\psi_n \tag{9.3}$$

を得る．そこで ψ' を H_0 の固有関数 $\psi_1, \psi_2, \cdots\cdot$ $((\psi_m, \psi_n)=\delta_{mn})$ で展開して，

$$\psi'=\sum_m a_m\psi_m$$

とすれば．$H_0\psi'=\sum_m a_mE_m\psi_m$．これを上式に代入し，$\psi_m$ とのスカラー積を作れば，

$$a_mE_m+V_{mn}=E_na_m+E'\delta_{mn}, \qquad V_{mn}=(\psi_m,\ V\psi_n). \tag{9.4}$$

ゆえに $m=n$ に対しは，

$$E'=V_{nn}=(\psi_n,\ V\psi_n)=\langle V\rangle_n \tag{9.5}$$

を得る．すなわち，

9-a 〈摂動によるエネルギーの第一次変化は，その状態における摂動エネルギーの平均値に等しい．〉

また $m\neq n$ に対しては，(9.4) から，

$$a_m=\frac{V_{mn}}{E_n-E_m} \qquad (m\neq n) \tag{9.6}$$

が得られる。従って，

9-b 〈摂動による固有関数の変化は，ε の第一次までを考えたとき，

$$\psi=\psi_n+\varepsilon\sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}}{E_n-E_m}\psi_m \tag{9.7}$$

で与えられる.〉

ここに第二の和の中で (9.4) からは不定の a_n を0として ψ_n を省いたのは，そうしても ε^2 を省略した近似で，ψ の規格化に影響しないからである．すなわち，(9.2) の第二式から，

$$(\psi,\psi)=(\psi_n,\psi_n)+\varepsilon\{(\psi_n,\psi')+(\psi',\psi_n)\}=1$$

であるから，$(\psi_n,\psi')+(\psi',\psi_n)=a_n+\bar{a}_n=0$，従って a_n は純虚数で，$e^{i\delta}=(1+i\delta+\cdots\cdot)$ により，単に ψ_n の位相を変えるだけである.

次に $H\psi=E\psi$ における ε^2 の項を集めれば，

$$H_0\psi''+V\psi'=E_n\psi''+E'\psi'+E''\psi_n. \tag{9.8}$$

ψ' と同様，

$$\psi''=\sum_m b_m\psi_m$$

と置いて，

$$H_0\psi''=\sum_m E_m b_m\psi_m, \qquad V\psi'=V\sum_m a_m\psi_m=\sum_{m\neq n}\frac{V_{mn}}{E_n-E_m}V\psi_m$$

を上式に代入し，ψ_l とのスカラー積を作れば，

$$E_l b_l+\sum_{m\neq n}\frac{V_{lm}V_{mn}}{E_n-E_m}=E_n b_l+E'a_l+E''\delta_{ln}$$

を得る．そこで $l=n$ とおけば $a_n=0$，および V のエルミット性により $\overline{V}_{nm}=V_{mn}$ なることを考慮して，

$$E''=\sum_{m\neq n}\frac{|V_{mn}|^2}{E_n-E_m} \tag{9.9}$$

なる〈摂動によるエネルギーの第二次変化（第二次摂動）〉が求められる.

(9.7) および (9.9) においては $E_m\neq E_n$ なること，すなわち E_m が単一固有値であることが必要である.

9-2 定常状態の摂動. ii 縮退のある場合 上のように，エネルギー H_0 の固有値 E_n に対する状態が単一であるときには，摂動による固有値および固有関数の変化は，$\varepsilon\to 0$ と共に0になるが，〈縮退のある〉場合に

は，固有関数は，3-e に述べた不定性があるため，$\varepsilon\to 0$ のときにも最初任意にとった固有関数系とは一致しないで，〈零次の近似関数においてすでに有限の差があり得る.〉以下この場合の取扱い方を示そう.

$\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_f, (\varphi_r, \varphi_s)=\delta_{rs}$ を H_0 の f 重固有値 E_n に属する固有関数系とすれば，(3.24) により，これらにユニタリ変換を施して生ずる

$$\chi_j=\sum_s \alpha_{js}\varphi_s \qquad (j=1, 2, \cdots, f) \tag{9.10}$$

もまた $(\chi_j, \chi_k)=\delta_{jk}$ を満足する固有関数系である. このユニタリ変換の係数 (α_{js}) を摂動エネルギー εV に応じて適当にとることにして，$H=H_0+\varepsilon V$ の固有値および固有関数を

$$\left.\begin{aligned} E&=E_n+\varepsilon E_j'+\varepsilon^2 E_j''+\cdots\cdots, \\ \psi&=\chi_j+\varepsilon\psi_j'+\varepsilon^2\psi_j''+\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{9.11}$$

のように ε のベキに展開する. H_0 に対する固有関数の全系は，固有値 E_n に属する $\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_f$ と，E_n 以外の固有値 $E_1, E_2, \cdots, E_l, \cdots\cdots$ に属する $\omega_1, \omega_2, \cdots, \omega_l, \cdots\cdots$ $(l\neq n)$ とから成るから，

$$\left.\begin{aligned} \psi'_j&=\chi_j'+\omega_j', \quad \chi_j'=\sum_k c_k\chi_k, \quad \omega_j'=\sum_l a_l\omega_l, \\ \psi_j''&=\chi_j''+\omega_j'', \quad \chi_j''=\sum_k d_k\chi_k, \quad \omega_j''=\sum_l b_l\omega_l \end{aligned}\right\} \tag{9.12}$$

のように展開される. ここに χ_j', χ_j'' (従って $H_0\chi_j', H_0\chi_j''$) は ω_l に垂直，ω_j', ω_j'' (従って $H_0\omega_j', H_0\omega_j''$) は χ_k あるいは φ_r に垂直である. かつ $\chi_j, \chi_j', \chi_j''$ は $H_0\chi_j^{(\sigma)}=E_n\chi_j^{(\sigma)}$ を満足する.

(9.11), (9.12) を $H\psi=E\psi$ に代入したものの ε の係数は

$$H_0\psi_j'+V\chi_j=E_n\psi_j'+E_j'\chi_j.$$

あるいは，$H_0\chi_j'=E_n\chi_j'$ をそれぞれ両辺から引けば，

$$H_0\omega_j'+V\chi_j=E_n\omega_j'+E_j'\chi_j. \tag{9.13}$$

この両辺と φ_r とのスカラー積を作れば，

$$(\varphi_r, V\chi_j)=E_j'(\varphi_r, \chi_j). \tag{9.14}$$

これは (9.10) により，

$$\sum_s V_{rs}\alpha_{js}=E_j'\alpha_{jr}, \qquad V_{rs}=(\varphi_r, V\varphi_s) \tag{9.15}$$

と書かれる. よって $\alpha_{js}=x_s$ $(s=1, 2, \cdots, f)$ は斉次方程式:

$$\sum_s (V_{rs}-E'\delta_{rs})x_s=0 \tag{9.16}$$

の解であることがわかる. この形の方程式は (4.2) ですでに一度取扱った

もので，E' は (4.3) に相当する f 次方程式：

$$\begin{vmatrix} V_{11}-E' & V_{12} & \cdots & V_{1f} \\ V_{21} & V_{22}-E' & \cdots & V_{2f} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ V_{f1} & V_{f2} & \cdots & V_{ff}-E' \end{vmatrix}=0 \qquad (9.17)$$

の根として定まる．これを $E_1', E_2', \cdots, E_f'$ とすれば，α_{js} は (9.16) に $E'=E_j'$ を代入して定まり（ユニタリ条件により $\sum_s|\alpha_{js}|^2=1$ であるから，各行が絶対値1の共通因子を除いて定まる），従って〈零次固有関数 χ_j $(j=1, 2, \cdots, f)$ が決定される〉．ただし E_j' の中に等しいものがあるとき，例えば $E_1'=E_2'=\cdots=E_g'$ $(g\leq f)$ ならば，$\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_g$ はユニタリ変換の範囲で不定である．

よって，ε の1乗までを考えたとき，

9-c 〈E_n が H_0 の f 重固有値であるときには，この準位は摂動により，一般に

$$E_n+\varepsilon E_j' \qquad (j=1, 2, \cdots, f) \qquad (9.18)$$

なる f 個の準位に分裂する．ここに E_j' は方程式 (9.17) の根である〉．

(9.14) に α_{kr} を掛けて $r=1, 2, \cdots, f$ につき加えれば，$\sum_r \alpha_{kr}\varphi_r=\chi_k$ であるから，

$$(\chi_k, V\chi_j)=E_j'(\chi_k, \chi_j)=E_j'\delta_{kj} \qquad (j, k=1, 2, \cdots, f) \qquad (9.19)$$

を得る．よって

9-d 〈縮退のある場合のエネルギーの一次的変化は，零次近似関数 χ_j による摂動エネルギーの平均値 $\varepsilon(\chi_j, V\chi_j)$ で与えられる〉．

次に (9.13) の両辺と ω_m とのスカラー積を作れば，

$$E_m a_m+(\omega_m, V\chi_j)=E_n a_m.$$

$m\neq n$ であるから，この式から

$$a_m=\frac{V_{mj}}{E_n-E_m}, \qquad V_{mj}=(\omega_m, V\chi_j) \qquad (9.20)$$

が得られる．同様 ε^2 の項を考えると，

$$H_0\psi_j''+V\psi_j'=E_n\psi_j''+E_j'\psi'_j+E_j''\chi_j.$$

あるいは $H_0\chi_j''=E_n\chi_j''$，であるから，

$$H_0\omega_j''+V\chi_j'+V\omega_j'=E_n\omega_j''+E_j'\chi_j'+E_j'\omega_j'+E_j''\chi_j. \qquad (9.21)$$

この両辺と χ_j とのスカラー積を作れば，(9.19) を用いて，

$$(\chi_j, V\omega'_j)=\sum_l a_l(\chi_j, V\omega_l)=E_j''$$

を得る．$(\chi_j, V\omega_l)=\overline{V}_{jl}=V_{lj}$ であるから，a_l に (9.20) を代入して（l のかわりに m と記して），

$$E_j''=\sum_{m\neq n}\frac{|V_{mj}|^2}{E_n-E_m} \tag{9.22}$$

なる (9.9) と同様の〈二次摂動〉の式を得る．

次に (9.21) と χ_k ($k\neq j$) とのスカラー積を作れば，

$$(\chi_k, V\chi_j')+(\chi_k, V\omega_j')=E_j'(\chi_k, \chi_j'),$$

あるいは，(9.19)，(9.12) により，

$$E_k'c_k+\sum_l a_l V_{kl}=E_j'c_k$$

を得る．従って

$$c_k=\frac{1}{E_j'-E_k'}\sum_l a_l V_{kl}=\frac{1}{E_j'-E_k'}\sum_l\frac{V_{kl}V_{lj}}{E_n-E_l}, \qquad (k\neq j)$$

c_j は前と同様規格化条件を考慮して 0 ととる．よって

9-e 〈固有関数は，ε の一次までの範囲で，

$$\psi_j=\chi_j+\varepsilon\left\{\sum_{m\neq n}\sum_{k\neq j}\frac{V_{km}V_{mj}}{(E'_j-E'_k)(E_n-E_m)}\chi_k+\sum_{m\neq n}\frac{V_{mj}}{E_n-E_m}\omega_m\right\} \tag{9.23}$$

で与えられる.〉

9–3 摂動による状態の時間的変化　定常状態におけるエネルギーの変化の問題はこの程度にとどめて，次に摂動による〈状態の時間的変化〉の問題に移ろう．H_0 の固有関数の全系を

$$\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n, \cdots\cdot$$

とし，最初，$t=0$ の時刻において，力学系がその中の一つ，例えば ψ_1 の状態にあったとする．摂動がなければ，系はいつまでもその状態にとどまるわけであるが，摂動：εV のために，$t>0$ で，他の状態へ遷移が起こる．この遷移の確率を求めることが第二の問題である．そのため，時間を含めた状態関数 $u(t)$ を

$$u=c_1\psi_1+c_2\psi_2+\cdots+c_n\psi_n+\cdots\cdot \tag{9.24}$$

のように展開する．ここに ψ_n は空間座標の関数であるから，展開係数 c_n は時間 t の関数になる．u の時間的変化は (8.5)：

$$i\hbar\frac{\partial u}{\partial t}=Hu$$

で与えられる．これに (9.24) を代入すれば，$H_0\psi_m=E_m\psi_m$ であるから，

$$i\hbar\sum_m \frac{dc_m}{dt}\psi_m=\sum_m c_m(E_m+\varepsilon V)\psi_m.$$

両辺と ψ_n との スカラー 積を作れば，$(\psi_n, \psi_m)=\delta_{nm}$ であるから，c_n の満足する線形一階連立常微分方程式：

$$i\frac{dc_n}{dt}=\omega_n c_n+\frac{\varepsilon}{\hbar}\sum_m V_{nm}c_m, \tag{9.25}$$

$$\omega_n=E_n/\hbar, \qquad V_{nm}=(\psi_n, V\psi_m)$$

を得る．$\varepsilon=0$ であれば，

$$c_n=a_n e^{-i\omega_n t} \qquad (a_n \text{ は定数}) \tag{9.26}$$

がこの方程式の解で，定数 a_n は初期条件：

$$t=0 \quad \text{で} \quad c_1=1, \quad c_2=c_3=\cdots=0$$

により，次のように定まる：

$$a_1=1, \qquad a_2=a_3=\cdots=0. \tag{9.27}$$

そこで摂動のある場合には，a_n を t の関数として，いわゆる〈定数変化の法〉により解を求めることができる．その場合 a_n の満足する微分方程式：

$$i\frac{da_n}{dt}=\frac{\varepsilon}{\hbar}\sum_m V_{nm}a_m e^{i(\omega_n-\omega_m)t}$$

において，$n\geqq 2$ に対して左辺は $\varepsilon=0$ で 0 となる，すなわち ε の程度の大きさの量であるから，右辺の a_m に対しては零次近似 (9.27) を用いて差支えない．そうすれば，a_n の時間的変化は

$$i\frac{da_n}{dt}=\frac{\varepsilon}{\hbar}V_{n1}e^{i(\omega_n-\omega_1)t} \tag{9.28}$$

で定められる．これを積分して，$t=0$ で $a_n=0$ とすれば，$\omega_n\neq\omega_1$ として，

$$a_n=\frac{\varepsilon V_{n1}}{\hbar}\frac{e^{-i(\omega_1-\omega_n)t}-1}{\omega_1-\omega_n} \tag{9.29}$$

を得る．従って，$\omega_1-\omega_n=\omega$ と置けば，〈時間 t の後に状態 1 から n へ移る確率は[1)]

$$|c_n|^2=|a_n|^2=2\left(\frac{\varepsilon|V_{n1}|}{\hbar}\right)^2\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}$$

1)　$(e^{-ix}-1)(e^{ix}-1)=2-(e^{ix}+e^{-ix})=2(1-\cos x)$.

$$=2\frac{1-\cos\omega t}{\hbar^2\omega^2}|\varepsilon V_{n1}|^2 \tag{9.30}$$

となる.〉$\omega_n=\omega_1$, すなわち ψ_n と ψ_1 とが同じ縮重固有値に属するときには,

$$i\frac{da_n}{dt}=\frac{\varepsilon V_{n1}}{\hbar},$$

$$a_n=-\frac{i\varepsilon V_{n1}}{\hbar}t$$

となるから, 上記の確率は

$$|a_n|^2=\left(\frac{\varepsilon}{\hbar}\right)^2|V_{n1}|^2\cdot t^2 \tag{9.31}$$

となり, t^2 に比例して増す.

(9.30), (9.31) から知れるように, 一般に〈$|V_{nm}|^2=|V_{mn}|^2$ は状態 m から状態 n への遷移確率の目安を与える〉ものである.

以上の計算は, a_n を ε で展開した第一近似である. (9.25) の解は時間がたつにつれて, 零次近似とは差が大きくなるはずであるから, (9.28) の近似は t があまり大きくなれば成り立たない. しかし実験の条件が, ψ_1 の状態の粒子を絶えず供給し, これが常に存在する粒子の大部分を占めているような場合には, ここに述べた結果を近似的に適用するのに好都合であるといえる.

(9.30) において, $0\leq 1-\cos\omega t\leq 2$ だから, $\omega=(E_1-E_n)/\hbar$ が小でなければ, 状態1から n へ移る確率はいつも小さい. これに反して, $\omega\to 0$ では, $\cos x=1-(x^2/2)+\cdots$ からわかるように, この確率は (9.31) で与えられる値に近づき, 大体 t^2 に比例して大きくなる. すなわちエネルギーの等しい状態, ないしその差のごく小さい状態への遷移は起こりやすいという当然の結果を得る[1]. よって, エネルギー準位の密度が大であるかあるいは完全に連続である際には, エネルギーの値がごく近い状態への遷移が圧倒的に大きく, 殆ど全部を占めることがわかる. いま定常状態の指定に用いられるエネルギー以外の量(ハミルトニアン H_0 と交換可能な量)の二組の値を総括的に α, β と記し[2], 状態 $1, n$ の代りに $A(E, \alpha)$,

---

1) 考えている状態は定常状態でないから, ΔE は0である必要はなく, エネルギー保存則が完全には満たされなくても差支えない.

2) 例えば粒子Pが静止したまとに当たって散乱される問題で, 衝突の前後の速度, または運動量を表わす数(この場合は一般には3個の成分)が α, β に当たる. 弾性衝突で, エネルギー E に変化がないときにも, 運動量の方向は連続的に変わる.

$B(E', \beta)$ と記すことにすれば，$A \to B$ の遷移の確率は

$$2\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}|V_{BA}|^2\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2} \qquad (\hbar\omega = E - E')$$

であるから，A の状態から β で指定されるすべての状態への遷移の全部は，この式を E' につき加えることにより得られる．E' が連続に近いときには，その全変域を $\varDelta E'$ の小区間に分け，その中に含まれる準位の数を $\rho(E')\varDelta E'$ として，$\varDelta E'$ につき加えることができる．その極限として，$\rho(E')$ は〈状態密度〉（E' と $E'+dE'$ との間のエネルギーを持つ固有状態 β の数が $\rho(E')dE'$ ）になり，上記の和は次の積分：

$$2\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\int|V_{BA}|^2\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}\rho(E')dE'$$

で置き換えられる．前にも述べた通り，この積分に対して主なる寄与をするのは $E'=E$, あるいは $\omega=0$ のごく付近だけに限られ，そこで急激な変化をするのは $(1-\cos\omega t)/\omega^2$ の項だけであるから，これに掛かる他のゆっくり変化する因数は $E'=E$ における値を用いて積分の外に出してしまってよい．かつ積分の限界も $-\infty$ から $+\infty$ までとして差支えない．そうすればエネルギー E の α 状態から，あらゆるエネルギー，といっても事実上は E にごく近いエネルギーを持った β 状態へ移る確率は

$$\begin{aligned}
&2\frac{|\varepsilon V_{\beta\alpha}|^2}{\hbar}\rho(E)\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos\omega t}{\omega^2}d\omega \\
&=2\frac{|\varepsilon V_{\beta\alpha}|^2}{\hbar}\rho(E)t\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}dx \\
&=\frac{2\pi}{\hbar}|\varepsilon V_{\beta\alpha}|^2\rho(E)\cdot t
\end{aligned}$$

で与えられる[1)]．ただし $V_{\alpha\beta}$ は〈同一エネルギー E に対する〉状態 α と β との間の行列成分：

$$V_{\beta\alpha} = (\psi_{\beta,E},\ V\psi_{\alpha,E})$$

である．このようにして

9-f 連続エネルギーの状態に対する〈単位時間における遷移確率は

$$w(\alpha\to\beta) = \frac{2\pi}{\hbar}|\varepsilon V_{\beta\alpha}|^2\rho(E) \tag{9.32}$$

---

1) $\displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}dx = 2\int_0^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}dx,$

$\displaystyle\int_0^{\infty}\frac{1-\cos x}{x^2}dx = -\left[\frac{1-\cos x}{x}\right]_0^{\infty} + \int_0^{\infty}\frac{\sin x}{x}dx = \frac{\pi}{2}.$

で与えられる〉ことがわかったこの式は衝突の問題，輻射の問題などを取扱う際に有効に使用される．

演習問題 9

1 電荷を持った調和振動子が一様な静電場 F の中におかれたとき，ハミルトニアンは

$$H=\frac{p^2}{2\mu}+\frac{\mu\omega^2}{2}x^2+eFx$$

となる．このとき固有状態のエネルギーを摂動論により求めよ．このハミルトニアンは x 座標の平行移動より，正確に解くこともできる．両者による結果を比較せよ．

2 水素原子が tetragonal な場

$$V=A(x^2+y^2)+Bz^2$$

の中におかれたとき四重に縮退した $n=2$ $(2s, 2p)$ 状態はどのように分かれるか．零次の波動関数を求めよ．

3 ただ二つの定常状態 u_0 および u_1 をもつ系が最初 $(t=0)$ u_0 状態にあった．この系に $t=0$ で突然時間的に一定な摂動 H' が加わったとすると，系は u_0 と u_1 の混合状態に移行するが，これは初めの定常状態の間を交互に飛び移っているようにも見ることもできる．混合状態の時間的変化を調べ，時刻 t において系が u_0 に見出される確率が

$$1-\frac{|H'_{10}|^2}{\hbar^2\sigma^2}\sin^2\sigma t$$

で与えられることを示せ．ただし

$$\sigma=\frac{1}{\hbar}\sqrt{|H'_{10}|^2+\frac{1}{4}(H'_{11}-H'_{00}+E_1-E_0)^2}.$$

4 スピンを無視すると，z 方向の一様な静磁場のなかに置かれた電子は

$$V=\frac{He\hbar i}{2\mu c}\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right)$$

という摂動をうける (17.15)．

球対称な場で p 準位（三重縮退）の分裂を考えよ．最初に基底の関数として $\varphi_1=xf(r)$, $\varphi_2=yf(r)$, $\varphi_3=zf(r)$ をとり行列を対角化せよ．次に V が角運動量の z 成分 l_z に比例することに注意して，l_z の固有状態を基底にとってみよ．

5 相互作用をもつ二つの等しい調和振動子の系

$$H(x_1, x_2)=H(x_1)+H(x_2)+\lambda x_1x_2$$

$$H(x)=\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2}{2}x^2$$

がある．相互作用がないとき第一番目の振動子が量子数 n_1，第二番目が量子数 n_2 を持っている状態を (n_1, n_2) で表わそう．最初系が $(1, 0)$ にあったとして，相互作用のためそれが $(0, 1)$ にはじめて移るまでの時間を求めよ．またこの系を摂動論を用いて解いた解と正確に解いた解とくらべよ．

6 調和振動子

$$H=\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2x^2$$

に小さな非調和項

$$V=\alpha x^3$$

が加わったときのエネルギーの変化を計算しよう．

（i） 一次の摂動エネルギーは消えることを示せ．

（ii） (8.25) を用いて x^3 の行列要素が

$$(x^3)_{n-3,n}=(x^3)_{n,n-3}=\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{1}{8}n(n-1)(n-2)},$$

$$(x^3)_{n-1,n}=(x^3)_{n,n-1}=\left(\frac{\hbar}{\mu\omega}\right)^{3/2}\sqrt{\frac{9}{8}n^3}$$

となることを証明せよ，

(iii) 二次摂動のエネルギーを求めよ．

7 準位が二重縮退のとき 摂動の一次エネルギーと零次の 波動関数の具体的な形をかけ．

III 多体問題

10 多電子問題（零次近似）

すべての物質が原子の集合から成り，原子がまた原子核と電子の集まりであることはよく知られている．原子核はまた核子と呼ばれる陽子，中性子の集まりであるが，物質の通常見られる物理的，化学的の性質を論ずる際にはこれを考慮に入れないで，一定の質量，電荷およびスピンを持つ粒子として取扱って十分である．従って物質は，ごく簡単な単原子気体の分子から，複雑な液体，固体に至るまで，原子核と電子の多数集合した力学系として，量子力学的取扱いが原理的には可能なわけである．しかしながら実際は数学的困難のため，今日のところ量子力学的取扱いができているのは，1個の原子核と何個かの電子の集合である原子，比較的少数の原子核と電子の集合である簡単な分子，あるいは原子核が規則正しく配列している結晶などに限られている．

10-1 断熱近似　このような力学系の量子力学的取扱いをする際，最初に行なわれる簡単化は，電子の質量が原子核の質量にくらべてはるかに小さいことを利用することである．最も軽い原子核は質量数1の水素の原子核，すなわち陽子であるが，それにしても電子の質量の約 1840 倍の質量を持っている．ほかの原子核の質量はだいたい陽子の質量の整数倍に近い．従って電子は原子核にくらべて非常に動きやすい，言い換えればずっと速い運動をする．だから電子の運動を考えるときには，原子核をその瞬間的の位置に静止しているものとして取扱って大した誤りを生じない．このことの理論的考察は後節 13 に譲ることにするが，要するに電子の運動を考える際には，原子核をきまった位置にある力の中心と考えることが近

似的に許される．すなわち原子核は，電子のポテンシャルの中心を示すため，その位置がパラメタとして，ハミルトニアンその他の物理量を表わす演算子の中に含まれるだけとして取扱って差支えない．

そうすれば N 個の電子から成る力学系，すなわち多電子系に対するハミルトニアンは

$$H=\frac{1}{2\mu}\sum_{k=1}^{N}\mathbf{p}_k{}^2+U=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum\Delta_k+U \qquad (10.1)$$

と書かれる．ここに μ は電子の質量，$\mathbf{p}_k$ は k 番目の電子の運動量で，$\mathbf{p}_k{}^2$ は演算子 $-\hbar^2\Delta_k=-\hbar^2\left(\frac{\partial^2}{\partial x_k{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial y_k{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial z_k{}^2}\right)$ で置き換えられることは，1 に記した通りである．位置エネルギー U は N 個の電子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$（および一定として取扱われる原子核の座標）による静電的の相互作用エネルギーが主なるものであるが，そのほかにスピン座標 σ_k，運動量 $\mathbf{p}_k$ に関係した小さい項を含む[1]．

(10.1) に対する固有値問題：

$$H\psi=E\psi \qquad (10.2)$$

を厳密に解くことは，$N=2$ の場合においてさえすでに困難であった：7．ましてNが大きくなれば，これをまともに取扱うことはほとんど不可能と言ってもよかろう．ここにおいて 9 に記した摂動論による近似計算が有力なる手段として役立つ．以下その近似を進めるにつれて，多電子系の諸性質が，粗より細に及んで解明される様子を，主として原子を例にとって説明することにしよう．

10-2　一体近似　このような近似を進める際には，最初にとる零次近似の巧拙が大きく影響するわけであるが，これに対しては〈一体近似〉，あるいは〈Hartree 近似〉が数学的取扱いにも，また物理的の解釈にも非常に便利であることはすでに 7 で $N=2$ の場合について記した通りである．これを一般の場合に拡張することは，次のようにして，容易に行なわれる．

この近似では，k 番目の電子に対する他の $N-1$ 個の電子の作用は，平均のポテンシャルで置き換えられ，かつ静電相互作用以外のポテンシャルを全部省略するから，ハミルトニアン H は

1)　これは運動エネルギーと考えた方がむしろ適当かもしれない．このような項を考慮に入れた場合には，全エネルギーを運動エネルギーと位置エネルギーとに分離することは，正確には困難である．

$$H_0=H_1+H_2+\cdots+H_N=\sum H_k, \tag{10.3}$$

$$H_k=-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_k+U_k(\mathbf{r}_k) \tag{10.4}$$

の形に書かれる．このハミルトニアン H_0 に対しては，固有関数を

$$\Phi_0=\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N) \tag{10.5}$$

と置くことにより，$H_0\Phi_0=E_0\Phi_0$ なる固有値問題は

$$H_k\varphi_k=E_k\varphi_k \qquad (\ k=1,2,\cdots,N\ ) \tag{10.6}$$

なる N 個の固有値問題に分れ，全系のエネルギーは

$$E_0=E_1+E_2+\cdots+E_N=\sum E_k \tag{10.7}$$

で与えられる（5-h 参照）．このことは，(10.6) からわかるように，各々の電子をポテンシャル $U_k(\mathbf{r})$ なる場で各個独立に運動させることに相当する．古典力学的に考えれば，各々の電子がエネルギー E_k を持った軌道運動をすることに相当するので，E_k, φ_k をそれぞれ〈軌道エネルギー〉，〈軌道関数〉と呼んでいる．

この場合，各々の電子に作用する力場としては，既述のように静電的のものだけであるから，原子核からの引力と，電子相互の反発力とを考慮すればよい．今 k 番目の電子に着目すれば，原子核からの引力は座標 $\mathbf{r}_k$ だけの関数であるから[1]，そのまま $U_k(\mathbf{r}_k)$ に含ませることができる．後者の電子相互の反撥力のエネルギー $\sum e^2/r_{jk}=\sum e^2/|\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_j|$ ($j, k=1,2,\cdots,N, j\neq k$) は，着目している電子の位置 $\mathbf{r}_k$ のほかに，他の $N-1$ 個の電子の位置 $\mathbf{r}_j$ が関係している．これを $\mathbf{r}_k$ だけの関数で近似するには，j 番目の電子が $\mathbf{r}_j$ に存在する確率を重みとしてこれを平均すればよい．j 番目の電子が空間の一点 $P_j(\mathbf{r}_j)$ における dV_j なる体積の中に見出される確率は，$|\varphi_j|^2dV_j$ であるから，この部分から生ずる位置エネルギーとしては，

$$e^2\sum_{j\neq k}\int\frac{|\varphi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_k-\mathbf{r}_j|}dV_j \tag{10.8}$$

ととることが適当と思われる．事実これが (10.5) の形の近似関数に対する最良の近似であることは 7 におけると同様の方法で証明される．$U_k(\mathbf{r})$ のことを〈Hartree の場〉と呼ぶ．

一体近似は，これをもとにして近似計算を進める最初の素材であるが，Pauli の原理とスピンの存在という二つの基本原理と組み合わせることに

1) 原子核の座標は一定値をとるパラメタとして含まれる．

より，これだけでもかなり多くの事実，特に最低エネルギー状態すなわち基底状態に関する諸性質の説明に役立つ．ここでは原子についてその適用を示そう．

10-3　原子構造　原子は中心 O に Ze なる電荷を持った原子核があり，その周囲に N 個の電子が運動している模型により表わされる．自然数 Z を原子番号と呼ぶ．$N=Z$ ならば中性原子，$N \gtrless Z$ によりそれぞれ陰陽のイオンである．

原子においては，個々の電子に働く平均力場としては，中心対称の場 $U_k(r_k)$ を用いることができる．ただし $r_k=|\mathbf{r}_k|$ は中心 O から k 番目の電子までの距離である．この場合には，軌道関数 $\varphi_k(\mathbf{r})$ は，6 に記したように，軌道量子数と呼ばれる三つの量子数 (n, l, m) で指定される．エネルギーはこの中 n, l の二つだけできまる：$E_k=E_{nl}$．原子に属する N 個の電子が各々の (n, l) 状態に何個ずつあるかを指定したものを〈電子配置〉という．例えば酸素原子 O $(Z=8)$ の基底状態に対する電子配置が $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$ であるというのは，$1s(n=1, l=0)$ の状態にある電子が 2 個，$2s(n=2, l=0)$ 状態にある電子が 2 個，$2p(n=2, l=1)$ 状態にある電子が 4 個あることの意味である．電子の同等性により，これ以上に例えば第一の電子が $1s$ に，第二の電子が $2p, m=1$ にあるというような指定はできない．全体として 8 個の電子が各々の (n, l) 状態に何個ずつあるかを指定できるだけである．かつ 7 に記した二電子系について成り立つ Pauli の原理，すなわち排他律は N 電子系についてそのまま適用される．

10-A　〈量子数 (n, l, m, m_s) で指定される状態には，電子 1 個しか割り当てることができない．〉

ただし m_s はスピンの状態を示す量子数で，スピン角運動量 $\mathbf{s}$ の z 成分を $\hbar$ を単位として表わしたものである：6．m_s は $\pm 1/2$ なる二つの値しかとらないから，スピンを考慮に入れないときには，10-A は次のように言い表わされる：

10-a　〈同一軌道 (n, l, m) を占める電子の数は 2 個を超えることはない．〉

〈同一軌道を 2 個の電子が占めるときには，そのスピンは必ず反平行である．〉

さらに定まったエネルギーをもつ状態の数に着目すれば，これらは量子

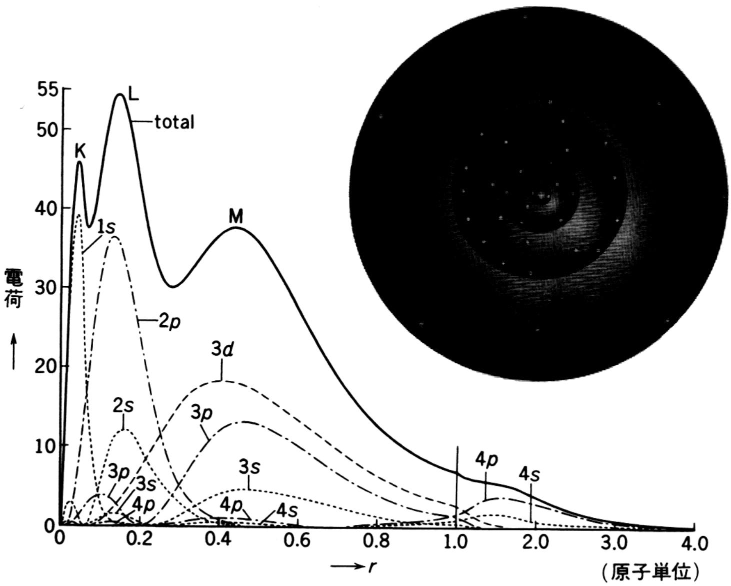
数 m による区別される $2l+1$ 重の縮重を持つから，原子に対して，

10-b 〈同一エネルギー E_{nl} の状態に含み得る最大の電子数は $2(2l+1)$ 個である〉という Stoner の規則（1924）を得る．（ただし水素原子のような l による偶然の縮退はないとする）．従って主量子数 n が一定の場合，$l=0, 1, 2, 3, \cdots\cdots$ すなわち $s, p, d, f, \cdots\cdots$ 軌道に含まれる最大の電子数はそれぞれ 2, 6, 10, 14 ‥‥ である．

中心力場におけるエネルギー準位は，通則として，n の小さいもの程エネルギーが低く，かつ同一の n の状態では，l の増す順にエネルギーが増す．これによって $Z=1$ の水素から，順次原子番号を増していったとき，基底状態に捕えられる電子の軌道を知ることができる（原子の〈構成原理〉）．その順序，および各々の軌道を占める電子の最大数は次のとおりである：

$$\begin{array}{lllll} 1s; & 2s, 2p; & 3s, 3p, 3d; & 4s, 4p, 4d, 4f; & \cdots\cdots, \\ 2, & 2+6=8, & 2+6+10=18, & 2+6+10+14=32, & \cdots\cdots \end{array}$$

ただしこれは大体の順序を示すにとどまり，実際には多少の例外のあることは後に記す通りである．主量子数 n が一定の軌道を一括して殻（から，



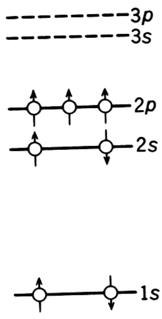
10-1 図 Rb^{+} の径線方向の電荷分布曲線

shell）と呼ぶことがあり，$n=1,2,3,\cdots\cdots$ に応じてそれぞれ K, L, M, ‥‥殻と称する．n の小さい軌道ほど $R(r)^2$ の最大が r の小さい所にあるので，その位置に電子の電荷が集中したものとすれば，原子核は中心から順次 K, L, M, ‥‥なる荷電球殻でつつまれていることになる[1)]．多く X 線方面で使用される記号である．

10-4 元素の周期律 上の表に従って原子の基底状態の電子配置を考えてみよう．まず H（$Z=1$）では $1s$，He（$Z=2$）では $1s^2$ が最低エネルギーの状態で，これで $n=1$ の軌道すなわち K 殻が全部満たされる．よって Li（$Z=3$），Be（$Z=4$）では次の $2s$ 軌道が占められ，その電子配置はそれぞれ $1s^2 2s$, $1s^2 2s^2$ である．これで $2s$ 軌道も満員になるから，次には $2p$ 軌道が占められていく．$2p$ 軌道は $m=1,0,-1$ の縮重があるためスピンにより縮退とあわせて 6 個の電子を収容し得る．これらが順次 1 個ずつ占められていく場合の原子名，および電子配置を示せば次のようになる．ただし電子配置には，全部に共通な $1s^2 2s^2$ を省略してある．

元素記号	B	C	N	O	F	Ne
原子番号	5	6	7	8	9	10
電子配置	$2p$	$2p^2$	$2p^3$	$2p^4$	$2p^5$	$2p^6$

Ne にいたって $2p$ 軌道も全部満たされ，これで L 殻が完成される．次の Na, Mg では $3s$, $3s^2$ がこれに付け加わり，これにつづく Al, …, Ar の 6 個の原子で，$3p$ 軌道が順次占められていく．その次には $3d$ 軌道が占められる順であるが，ここではじめて順序に狂いを生じ，$4s$ 軌道が先に満たされて K, Ca を作り，次に Sc から Ni にいたる 8 個の鉄属元素，ついで Cu, Zn にいたって $3d$ の軌道が全部満たされる．このような順序の顛倒は $4d$, $4f$, $5d$ についても起る．現在知れている 103 個の元素につき上記の関係を表示すれば，いわゆる周期律表を得る（10-1 表）．周期律は古く化学の方から見出されたものであるが，このような原子構造による説明をはじめて与えたのは Bohr である（1922-23）．



10-2 図 N 原子の基底状態 $1s^2\,1s^2\,2p^3$ ${}^4S_{3/2}$ ↑, ↓ はスピンの向きを示す．

1) これに対して，n, l 一定の軌道の集合を殻とすることもある（たとえば $3d$ 殻）．

10-1 表

H 1																															He 2	$1s$
Li 3	Be 4																									B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	$2s, 2p$
Na 11	Mg 12																									Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	$3s, 3p$
K 19	Ca 20	Sc 21															Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	$4s, 3d, 4p$
Rb 37	Sr 38	Y 39															Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	$5s, 4d, 5p$
Cs 55	Ba 56	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	$6s, 4f, 5d, 6p$
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103																$7s, 5f, 6d$
s	s^2	s^2d または sd^2	d^2f	f^2	f^3	f^4	f^5	f^6	f^7	f^8	f^9	f^{10}	f^{11}	f^{12}	f^{13}	f^{14}	sd^3	sd^4	sd^5	sd^6	sd^7	sd^8	sd^9 または d^{10}	$s(d^{10})$	$s^2(d^{10})$	s^2p	s^2p^2	s^2p^3	s^2p^4	s^2p^5	s^2p^6	

$Z=93$ 以上の元素は天然にはない．

この 10–1 表を眺めて諸元素の物理的，化学的諸性質が電子配置と密接な関係のあることは読者が直ちに気付かれることと思うが，これを量子力学的原理だけから説明するには，軌道関数の性質につき相当詳しい知識が必要である．

10–5　分子および結晶　原子に対しては，中心力場における軌道関数という一体近似としてはなはだ適当な近似関数が存在するが，分子に対してはこのようなうまい近似関数が存在しない．最も簡単な場合として，二つの原子核 A, B が R の距離にある二原子分子 AB をとって考えてみる．原子の場合から類推して，一体近似関数として A, B を中心とする二中心問題の解が適しているように思われるが，そうすると電子は全部二つの原子核 A, B に共有されることになり，比較的外部の電子についてはよいが，例えば A 原子の K 殻の電子などに対しては適当でない．かつ二中心問題の解は，これを数値的に求めるにしても，一中心の場合にくらべてはるかに困難の度が高い．その上分子の問題を解くには，A, B 間の距離 R は，はじめから与えられているのではなく，これをエネルギーの極小になる距離として求めなければならない．従って原理的には R のすべての値に対し，実際上は R の少くとも数個の値に対して軌道関数を計算しなければならない．このような困難が重なっているので，原子に対して Hartree, Fock の近似で求められているような精度の高い近似関数は，分子については見出されていない．もっと近似度の低いものではあるが，通常用いられるのは次のようなものである．

一つは原子 A, B の軌道関数をそのまま用いる，すなわち $R\to\infty$ のときの軌道関数を有限な R に対してそのまま使用するもので，〈原子軌道〉(AO) の方法と称せられる．水素分子に対する Heitler-London の理論：7 などがこれに属する．もう一つは原子 A, B の軌道関数の適当な一次結合を作って，これを二中心問題に適合させたもので〈分子軌道〉(MO) の方法と呼ばれ，Hund-Mulliken 等の使用したものである．この二つの方法の優劣は問題によって一概に言えない，むしろ両者相まって分子の諸性質の説明に役立っているが，いずれにしろ，その近似の粗雑さに比べて，思ったよりはよく分子の諸性質を——少くとも定性的に——説明している．

固体，正確には結晶に対しては，結晶格子の周期と同じ周期を持った力

場における電子の軌道関数が一体近似として使用され，零次近似の範囲で金属の諸性質の定性的の説明に大に役立っている．量子力学の固体理論への応用は今日では非常な発展を遂げ，固体の多くの性質の説明に役立っているが，これらの詳細は専門の成書に譲ることにしよう．

演習問題 10

1 酸素原子の正負のイオン O^{++}, O^{-} の電子配置を求めよ．

2 Mn^{++} の電子配置から，その原子価を推定せよ．鉄属の元素が化学反応の触媒としてよく使われるのはなぜか．

3 位置エネルギー $U=\frac{1}{2}m\omega^2r^2=\frac{1}{2}m\omega^2(x^2+y^2+z^2)$ の三次元等方調和振動子のエネルギー準位を，**5-5** の方法により求め，各準位の縮重度を見いだせ．スピン 1/2 の Pauli 原理に従う粒子を下からつめていくとき，各準位に何個ずつ入れられるか．

4 角運動量 l の状態が $2l+1$ 重の縮重を持つことを考慮して，問題 3 の各々の準位に，どういう l の状態が含まれるかを推定せよ．[**8**, 問題 9 参照]

5 軽い原子核では，陽子も中性子も(近似的に)同じエネルギー準位を持つ．酸素の原子核(陽子数 Z=中性子数 $N=8$)が $Z=7, N=9$ の窒素の(一つの同位)核よりは安定であることを説明せよ．(核子は Pauli 原理に従う．)

6 二原子分子 AB において，核 A, B を結ぶ直線を z 軸にとれば，ハミルトニアンが (i) z 軸のまわりに回転対称，(ii) 変換 $x\to\mp x$, $y\to\pm y$, $z\to z$ (z 軸を含む面に対する映像)に対して不変 (iii) A, B が等しい核であるときは A, B の変換(A, B がそれぞれ $z=\pm c$ にあるとして xy 面に対する映像 $x\to x$, $y\to y$, $z\to -z$) に対して不変である．これらのことから，二中心問題の一つの電子の定常状態が，どういう量子数で指定されるかを考えよ．

7 分子 A_2 に対し，各々の A 原子に対する軌道関数 $\psi_a(\mathbf{r}_a)$, $\psi_b(\mathbf{r}_b)$, ($z_a=z-c$, $z_b=z+c$, $2c=R$(核間距離))から，$\psi(\mathbf{r})=\alpha\psi_a(\mathbf{r}_a)+\beta\psi_b(\mathbf{r}_b)$ が二中心問題のエネルギーの状態関数になるように，α, β を定めよ．

8 水素分子イオン H_2^+ の基底状態に前問 7 の結果を適用し，これを用いて $\langle H\rangle=(\psi, H\psi)$ を計算せよ．(この結果は H_2^+ は $H_a+H_b^+$ と $H_a^++H_b$ の重ね合わせと解釈される．古典的には，電子が核 a, b の間を往復して結合力を作っているとみられる．)

11 多電子問題(一次近似 I)

11-1 多電子系状態関数の対称性と縮重 多電子問題の一体近似からの摂動論的近似を進めるに当って，まず問題になるのは，零次近似における縮退である．**9** に示したように，摂動計算は縮退の有無により様子が違

ってくる．ところが一体近似の零次近似エネルギー $E_0=\sum E_k$ は高度の縮退を持っている．これが一次近似に進んだとき，いくつかの準位に分裂することはすでに9に記したとおりである．その各々の準位は，一般には固有方程式 (9.17) の根として定まり，これに属する固有関数，すなわち各々の準位に対する零次近似関数 (9.10) は，(9.17) の根を連立方程式 (9.16) に代入して定まる．しかし問題の種類によっては，(9.17) の根を知らないでも，系の構成，あるいはこれに作用する場の性質などから，零次近似関数があらかじめ知れる場合が少なくない．そうすれば逆に E_0 が何個のどのような準位に分れるかということも，前もってわかるわけである．もちろん分離の大きさは計算をしなければ求められないが，その計算も零次近似関数が知れていれば，ずっと簡単化される（9-d 参照）．

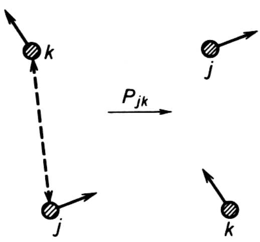
一体近似における近似エネルギー E_0 の状態の縮退には，種々の起原によるものがある．あるものは多電子問題の全部に共通したものであり，またあるものは作用する力場の特殊な性質による．原子における力場の中心対称性のようなものは後者の例である．まずはじめに共通性のあるものから考察を進めていくことにしよう．

多電子問題に固有の縮重としては，〈電子の同等性〉による〈同値縮退〉あるいは〈交換縮退〉と称する量子力学に特有のものがまず挙げられる．これは電子がすべてまったく相等しい個体で，これを各個区別する方法がないこと，言い換えれば，〈すべての量が各々の電子の座標につき対称である〉ことによるもので，何も一体近似に限った話ではないが，一体近似については次のような結果を招来する．

ここに電子の座標といったのは，その位置座標 $\mathbf{r}(x, y, z)$ のほかに当然スピン座標 σ を含めたもので，これをまとめて q と記すことにしよう．そうすれば，第1, 第2, …, 第 N 番目の電子がそれぞれ軌道 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N$ にある状態は

$$\Psi_0=\psi_1(q_1)\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N) \quad (11.1)$$

により表わされる．ただし軌道関数 ψ_j はスピン関数をも含めた広義のものである．電子の個性は座標 $q_1, q_2, \cdots, q_N$ を通じて状態関数に表われている．いわばこの個性をなくすことが，まず解決しなければならない問題である．



11-1 図　二電子の交換，↑はスピンを示す

状態関数に対しては，電子の交換はその座標 q_k の交換となって現われる．そこで軌道 $\phi_1(\ )$, $\phi_2(\ )$, …, $\phi_N(\ )$ を ϕ_k というレッテルを貼った N 個の箱と考えれば，Ψ_0 はその順に電子 1, 2, …, N を入れたものと考えられる．ところが電子の同等性により，この箱の中の電子を勝手に入れ換えても，その表わす状態に変わりがない．すなわち

$$q_1', q_2', \cdots, q_N' \tag{11.2}$$

を，

$$q_1, q_2, \quad \cdots, q_N \tag{11.3}$$

の順序を任意に換えたもの，つまり (11.3) の順列として，

$$\Psi_0'=\phi_1(q_1')\phi_2(q_2')\cdots\phi_N(q_N') \tag{11.4}$$

で表わされる状態は，(11.1)で表わされる状態とまったく同じである．このような電子の入れ換え，あるいは

$$q_1 \rightarrow q_1', q_2 \rightarrow q_2', \cdots, q_N \rightarrow q_N' \tag{11.5}$$

の対応を〈置換〉と呼ぶ．置換 (11.5) を P で表わし，(11.4) を

$$\Psi_0'=P\Psi_0 \tag{11.6}$$

と記すことにする．演算子 P の意味は，Ψ_0 の自変数 $q_1, q_2, \cdots, q_N$ に (11.5) の置換を施すことである．このような関数 (11.6) の総数は，N 個のものの異なる順列 (11.2) の数 $N!$ 個だけある．ただしこの中には，Ψ_0 自身も含まれている．すなわち全部の q_k を全然動かさないものも置換の一つに数え，これを〈恒等置換〉と呼び，E と記す．

軌道関数 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_N$ が正規直交系であるときには，これらの〈$N!$ 個の関数 (11.6) も正規直交系を作る〉．ただし ϕ_k はスピン座標にもよるから正規直交：

$$(\phi_j, \phi_k)=\delta_{jk} \tag{11.7}$$

の意味は，空間座標 $\mathbf{r}$ に対する積分のほかに，スピン座標に対する加算を含む．簡単のために，空間座標 x, y, z に対する積分およびスピン座標 σ に対する加え算

$$\sum_\sigma \iiint f dx dy dz$$

を

$$\int f d\tau \tag{11.8}$$

と書くことにすれば，(11.7) は

$$\int \bar{\varphi}_j(q)\varphi_k(q)d\tau=\delta_{jk} \tag{11.9}$$

と記される．積分（11.8）は，転義的に

$$\int f(\sigma)d\sigma=f\left(\frac{1}{2}\right)+f\left(-\frac{1}{2}\right)$$

と約束して，$d\tau=dxdydzd\sigma$ に関する積分と考えてもよい．

そこで P, Q を二つの置換として，積分

$$(P\Psi_0, Q\Psi_0)=\int P\bar{\Psi}_0 Q\Psi_0 d\tau,$$

$$d\tau=d\tau_1 d\tau_2\cdots d\tau_N$$

に（11.4），（11.6）を代入して N 個の $q_1, \cdots, q_N$ に関する積分の積に書き直す．その各々は（11.9）の形のものであるから，P, Q によって N 個の軌道 $\varphi_1, \varphi_2, \cdots, \varphi_N$ が，いづれも同じ番号の電子で占められる．すなわち P と Q とが同じ置換であるとき以外には，必ず 0 なる因数を含み，$P=Q$ のときに限り 1 を N 乗したものとなる．よって

$$(P\Psi_0, Q\Psi_0)=\delta_{PQ} \tag{11.10}$$

なることが証明された．このことから，$N!$ 個の関数（11.6）は一次独立で，従って〈零次近似が $N!$ 重の縮退を持つ〉ことがわかる．

一次近似に進めば，この縮退は少なくともその一部が取除かれると予期される．その分離した各々の準位に対する零次近似関数は，（9.10）により，$N!$ 個の関数（11.6）の一次結合：

$$\Psi=\sum_P c(P)P\Psi_0 \tag{11.11}$$

で表わされる．ここに $c(P)$ は置換 P により定まる数，加算は $N!$ 個の置換 P の全部にわたる．

我々は，Pauli の原理 7-B により，Ψ が任意の二つの電子 i, j の交換 P_{ij} に対して反対称：

$$P_{ij}\Psi=-\Psi \qquad (i, j=1, 2, \cdots, N) \tag{11.12}$$

であることを知っている．一方（11.11）によれば

$$P_{ij}\Psi=\sum_P c(P)P_{ij}P\Psi_0 \tag{11.13}$$

である．ただし $P_{ij}P\Psi_0$ は $P\Psi_0$（11.4）の自変数にさらに q_i, q_j の交換を行なうことを意味する．ところが $q_1, q_2, \cdots, q_N$ の $N!$ 個の順列の全部について q_i と q_j とを交換すれば，はじめに適当な順序に並べた $N!$ 個の順列の順序が変わるだけで，やはり $N!$ 個の順列を得ることは明らかで

ある[1]．すなわち P の全部と $P_{ij}P$ の全部とは一致するから，(11.11) を (P_{ij} を一定の交換として)，

$$\Psi=\sum_P c(P_{ij}P)P_{ij}P\Psi_0 \tag{11.14}$$

と書いてもよい．(11.13)，(11.14) を (11.12) に代入して，

$$c(P_{ij}P)=-c(P) \tag{11.15}$$

がすべての置換 P につき成り立つことがわかる．

一方任意の置換 P は，二つの q_i, q_j の交換を何回か繰返すことにより達成される．このことは N 個の箱の中のものを入れ換えるのに，二つずつの入れ換えを何度か繰返して行なわれることから了解される．例えば

$$(q_1, q_2, q_3, q_4)\to(q_2, q_3, q_4, q_1)$$

とするには

$$(q_1, q_2, q_3, q_4)\to(q_2, q_1, q_3, q_4)\to(q_2, q_3, q_1, q_4)\to(q_2, q_3, q_4, q_1)$$

と q_1 を次々に隣りの q_2, q_3, q_4 と交換して行なってもよし，または

$$(q_1, q_2, q_3, q_4)\to(q_1, q_2, q_4, q_3)\to(q_1, q_3, q_4, q_2)\to(q_2, q_3, q_4, q_1)$$

のように (q_3, q_4), (q_2, q_3), (q_1, q_2) の交換でやってもよい．あるいはまた (q_1, q_3), (q_2, q_4), (q_1, q_4), (q_2, q_3), (q_1, q_3) の交換を続けていってもよい．このように置換を交換の繰返しで行なう方法は一義的でないが，その交換の回数はそれぞれの置換につき，偶数か，奇数かのいずれかにきまっている (上の例では奇数回)．これによって置換を偶置換と奇置換とに分けることができる[2]．

P を偶置換とすれば，$P_{ij}P$ は奇置換，P を奇置換とすれば $P_{ij}P$ は偶置換であるから，(11.15) は P が偶置換のときと奇置換のときでは $c(P)$

---

1) $q_1, q_2, \cdots, q_N$ の順列において，q_i, q_j を交換したものがまた一つの順列であることは明らかであるから，異なる二つの順列 R, S に q_i, q_j の交換を行なって同じ順列 T を生じないことを言えばよい．もう一度 q_i, q_j を交換してみると，すべての順列が元へ戻る．その際に，同じ順列 T が異なる順列 R, S に戻るわけがない．

2) (証明) 次の交代式：

$$\begin{aligned}A=(x_1-x_2)(x_1-x_3)\ \cdots\ &(x_1-x_N)\\ (x_2-x_3)\ \cdots\ &(x_2-x_N)\\ \cdots\cdots&\cdots\cdots\\ &(x_{N-1}-x_N)\end{aligned}$$

を考えると，A は $x_1, x_2, \cdots, x_N$ の置換 P により，そのままであるか：$PA=A$，あるいは符号が変わる：$PA=-A$ のいずれかである．ところが x_i, x_j の交換 P_{ij} によっては A は符号が変わる．従って P を交換の繰返しで行なったとき，$PA=A$ なるものに対しては，その回数は偶数，$PA=-A$ なるものに対してはその回数は奇数に限る．

の符号が逆になることを示す．よって $\varepsilon(P)$ を置換 P が偶置換か奇置換かによってそれぞれ $+1$, -1 を表わすものとすれば，

$$c(P)=C\varepsilon(P) \tag{11.16}$$

である．ただし C は定数（$=c(E)$）である．だから〈Pauli の原理を満足する零次近似関数〉は次の式で与えられる：

$$\Psi=C\sum_P \varepsilon(P)P\Psi_0. \tag{11.17}$$

(11.17) の因数 C は，$\phi_j(j=1,2,\cdots,N)$ が正規直交性：$(\phi_j,\phi_k)=\delta_{jk}$ を持つとして，$(\Psi,\Psi)=1$ なる要求から決定される．すなわち

$$\begin{aligned}(\Psi,\Psi)&=|C|^2\sum_{P,Q}\varepsilon(P)\varepsilon(Q)(P\Psi_0,\ Q\Psi_0)\\&=|C|^2\sum_{P,Q}\varepsilon(P)\varepsilon(Q)\delta_{PQ}\\&=|C|^2\sum_P\varepsilon(P)^2,\end{aligned}$$

$\varepsilon(P)^2=1$, かつ置換 P の総数は $N!$ であるから，

$$(\Psi,\Psi)=|C|^2N!=1,$$

従って，任意に取り得る C の位相（偏角）を0として，

$$C=1/\sqrt{N!} \tag{11.18}$$

が定まる．(11.17) の残りの部分 $\sum_P \varepsilon(P)P\Psi_0$ は

$$\left.\begin{array}{l}\phi_1(q_1),\ \phi_1(q_2),\ \cdots,\ \phi_1(q_N),\\ \phi_2(q_1),\ \phi_2(q_2),\ \cdots,\ \phi_2(q_N),\\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\ \phi_N(q_1),\ \phi_N(q_2),\ \cdots,\ \phi_N(q_N)\end{array}\right\} \tag{11.19}$$

の各行から，異なる列に属する $\phi_j(q_j')$ を一つずつとって掛け合わせ，これに $q_1',q_2',\cdots,q_N'$ の置換が偶置換か奇置換かによって ±1 の符号を付けたものであるから，ちょうど (11.19) を行，列とする行列式に等しい．よって求める零次近似関数は

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_1(q_1) & \phi_1(q_2) & \cdots & \phi_1(q_N)\\ \phi_2(q_1) & \phi_2(q_2) & \cdots & \phi_2(q_N)\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ \phi_N(q_1) & \phi_N(q_2) & \cdots & \phi_N(q_N)\end{vmatrix} \tag{11.20}$$

で表わされる．これを〈Slater の行列式〉という．(11.20) を，簡単に，

$[\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N]$ で表わすこともある[1)].

このようにして，N が増すとともに急激に増大する $N!$ 個の縮重は，Pauli の原理を考慮することにより，その中の1個〈(11.20) だけが自然には許される〉ものとなり，問題は非常に簡単化された．

(11.20) において，2個の軌道関数が一致するとき：$\psi_j=\psi_k$ のときには行列式の二つの行が一致するから，$\Psi=0$ となる．よって〈2個以上の電子が同一軌道を占めることはないという排他律〉はこの表式の中に自然に含まれている．

11-2　電子系の力学量　零次近似関数が求められたついでに，摂動論の一次近似に必要な，この状態に対する力学的量 A の平均値 $\langle A\rangle$ を求めておこう．ただし電子の同等性により，すべての量 A は電子の座標 $q_1, q_2, \cdots, q_N$ につき対称である，言い換えれば座標の任意の置換に対して不変である．このことはすでに度々注意した所であるが，以下の議論に大切な点である．

$\langle A\rangle=(\Psi, A\Psi)$ に $C=1/\sqrt{N!}$ として，(11.17) を代入すれば，

$$\langle A\rangle=\frac{1}{N!}\sum_{P,Q}\varepsilon(P)\varepsilon(Q)(P\Psi_0, AQ\Psi_0)$$

となる．ここに

$$(P\Psi_0, AQ\Psi_0)=\int P\overline{\Psi}_0 AQ\Psi_0\,d\tau \tag{11.21}$$

は P, Q の異なる組に対して $(N!)^2$ 個だけ作られるが，これらは全部異なるものではなく，その中には等しいものが何個かある．すなわち

$$(\Psi_0, AR\Psi_0)=\int\overline{\Psi}_0 AR\Psi_0\,d\tau \tag{11.22}$$

において，座標 $q_1, q_2, \cdots, q_N$ に置換 P を施せば，演算子 A および $d\tau=d\tau_1\,d\tau_2\cdots d\tau_N$ には変わりがないから，これは

$$\int P\overline{\Psi}_0 APR\Psi_0\,d\tau$$

と一致する[2)]．よって，任意の置換 P, Q に対して，$Q=PR$ ととれば，

1)　行列式 (11.20) の行と列とを入れ換えて，その第一行の状態関数だけで示したものである．

2)　$PR\Psi_0$ は $R\Psi_0$ の $q_1, \cdots, q_N$ にさらに置換 P を施したものである．二つの置換を続けて行なったものが一つの置換と同等であることは，箱の中の物の入れ換えを考えれば，容易にわかることである．

(11.21) は (11.22) と同じ値になる．従って，同一の値を与える(11.21)の数はPの総数 $N!$ 個に等しく，$\langle A\rangle$ の式の P, Q についての和は，各々の R につき $N!$ ずつ同一のものが繰返されている．一方偶置換と偶置換，奇置換と奇置換を続けて行なったものは偶置換，奇置換，あるいは偶置換と奇置換とを引き続いて行なったものは奇置換であるから，

$$\varepsilon(PR)=\varepsilon(P)\varepsilon(R)$$

である．よって求める平均値として

$$\langle A\rangle=\sum_{R}\varepsilon(R)(\Psi_0, AR\Psi_0) \tag{11.23}$$

が得られる．

一体近似の計算においては，(11.23) を次のように書き直して置くのが便利である．R のかわりに再び P と記し，

$$(\Psi_0, AP\Psi_0)=\int\overline{\Psi}_0AP\Psi_0\,d\tau$$

において，積分変数に P の逆の置換：

$$q_1'\rightarrow q_1,\ q_2'\rightarrow q_2,\ \cdots,\ q_N'\rightarrow q_N$$

を行なう．この置換を P^{-1} と記すことにすれば，$P^{-1}P$ は $q_1\rightarrow q_1'\rightarrow q_1$, $\cdots$, $q_N\rightarrow q_N'\rightarrow q_N$ で恒等置換 E になるから，$P^{-1}P\Psi_0=\Psi_0$．そして，A および $d\tau$ は置換によって変わらないから，

$$(\Psi_0, AP\Psi_0)=(P^{-1}\Psi_0, A\Psi_0)$$

となる．

ところで今まで考えてきた置換は，定まった順序 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_N$ に並んだ箱（軌道）の中の電子を入れ換えるものであったが，そのかわりに電子の方を固定して，例えば k 番目の電子は ϕ_k から ϕ_k' に移ったというように，軌道の置換を考えることもできる．この二種の置換の間の関係は次のようにして容易に見出すことができる．電子の置換によって，Ψ_0 が

$$P\Psi_0=\phi_1(q_1')\phi_2(q_2')\cdots\phi_N(q_N')$$

になったものを，積の順序を入れ換えて

$$P\Psi_0=\phi_1'(q_1)\phi_2'(q_2)\cdots\phi_N'(q_N)$$

とするには，最初 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_N$ の中にあった $q_1, q_2, \cdots, q_N$ が $q_1', q_2', \cdots, q_N'$ に移ったものを箱ごと元の順序 $q_1, q_2, \cdots, q_N$ に並べ直せばよい．これは箱すなわち軌道に着目すれば，P と逆の置換を行なったことに当たる．よって〈軌道に対する置換は電子に対する置換の逆の置換である〉．そこで以後〈軌道の置換をもっぱら考える〉ことにすれば，

$$\langle A\rangle=\sum_{P}\varepsilon(P)(P\Psi_0,\ A\Psi_0) \tag{11.24}$$

がく一体近似において Pauli の原理を考慮に入れたときの量の平均値を表わす公式である〉．ただし P は軌道の置換

$$\phi_1\to\phi_1{}',\ \phi_2\to\phi_2{}',\ \cdots,\ \phi_N\to\phi_N{}'$$

を表わす．従って

$$\Psi_0=\phi_1(q_1)\phi_2(q_2)\cdots\phi_N(q_N)$$

に対して，

$$P\Psi_0=\phi_1{}'(q_1)\phi_2{}'(q_2)\cdots\phi_N{}'(q_N) \tag{11.25}$$

を意味する．

多くの物理的の量においては，A は1個の電子の座標のみによる項と，2個の電子の座標による項の対称的な和から成る：

$$A=F+G=\sum_{i}f(q_i)+\sum_{i<j}g(q_i,\ q_j). \tag{11.26}$$

例えばハミルトニアンにおける運動エネルギー，原子核からの引力その他の外部電場によるポテンシァルのようなものが F の型に，電子間の Coulomb 相互作用のようなものが G の型に属する．以下一体近似の（スピンを含めた）軌道関数は正規直交系と仮定する．そうすれば，

$$(P\Psi_0,f(q_i)\Psi_0)=\int\overline{\phi}_1{}'(q_1)\phi_1(q_1)\,d\tau_1\cdots\int\overline{\phi}_i{}'(q_i)f(q_i)\phi_i(q_i)\,d\tau_i$$
$$\cdots\int\overline{\phi}_N{}'(q_N)\phi_N(q_N)\,d\tau_N$$

は，軌道関数の直交性により，$\phi_1{}'=\phi_1,\ \phi_2{}'=\phi_2,\ \cdots,\ \phi_N{}'=\phi_N$ の場合以外は0であるから，(11.24)における P についての和の中で $P=E$ $(\varepsilon(E)=1)$ に対するものだけが残る．そこで

$$I_i=\int\overline{\phi}_i(q)f(q)\phi_i(q)d\tau \tag{11.27}$$

とすれば，量 F の平均値は

$$\langle F\rangle=I_1+I_2+\cdots+I_N=\sum_{i}I_i \tag{11.28}$$

となる．

次に G の方を考えると，

$$(P\Psi_0,\ g(q_i,\ q_j)\Psi_0)$$
$$=\int\overline{\phi}_1{}'(q_1)\phi_1(q_1)\,d\tau_1\cdots\iint\overline{\phi}_i{}'(q_i)\overline{\phi}_j{}'(q_j)g(q_i,\ q_j)\phi_i(q_i)\phi_j(q_j)\,d\tau_id\tau_j$$
$$\cdots\int\overline{\phi}_N{}'(q_N)\phi_N(q_N)d\tau_N$$

においては，q_i, q_j を除く q_k に対する軌道関数が，Ψ_0 と $P\Psi_0$ とで一致しないものは直交関係で 0 となるから，置換 P の中で恒等置換 E と，ψ_i, ψ_j の交換 P_{ij} とだけが残る．$\varepsilon(P_{ij})=-1$ であるから，

$$J_{ij}=\iint \bar{\psi}_i(q)\bar{\psi}_j(q')g(q,q')\psi_i(q)\psi_j(q')\,d\tau d\tau',$$

$$A_{ij}=\iint \bar{\psi}_j(q)\bar{\psi}_i(q')g(q,q')\psi_i(q)\psi_j(q')\,d\tau d\tau'$$

と記せば，

$$\langle G\rangle=\sum_{i<j}J_{ij}-\sum_{i<j}A_{ij} \tag{11.29}$$

を得る．

特に $f(q_i)$, $g(q_i, q_j)$ が位置座標 $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$ だけの関数である，例えば運動エネルギーや静電ポテンシァルであるような場合には，スピン関数の正規直交性により，

$$I_i=\int \bar{\varphi}_i(\mathbf{r})f(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})\,dV, \tag{11.30}$$

$$J_{ij}=\iint \bar{\varphi}_i(\mathbf{r})\bar{\varphi}_j(\mathbf{r}')g(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')\,dVdV', \tag{11.31}$$

$$A_{ij}=\delta(m_{si}, m_{sj})\iint \bar{\varphi}_j(\mathbf{r})\bar{\varphi}_i(\mathbf{r}')g(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')\,dVdV'$$
$$(dV=dx\,dy\,dz) \tag{11.32}$$

となる．J_{ij} を〈直接積分〉（g が Coulomb 相互作用のときには Coulomb 積分ともいう），A_{ij} において $\delta(m_{si}, m_{sj})$ を省いたもの

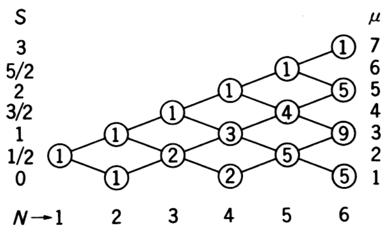
$$K_{ij}=\iint \bar{\varphi}_j(\mathbf{r})\bar{\varphi}_i(\mathbf{r}')g(\mathbf{r},\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r}')\,dVdV' \tag{11.33}$$

を〈交換積分〉と呼ぶことは二電子問題の場合と同様である．

11-3　スピン縮退　交換縮退に次いで考えられる縮退はスピンによるものである．ハミルトニアンに含まれるスピンによる項は，軽い元素においては，小さい摂動として取扱われるから，これを省略すれば，スピンの存在はただ各々の電子の状態を二重にするだけである．従って全体として 2^N 重の縮退は，前記の交換縮退についで多電子問題に共通の取扱いを許す．このスピンによる縮退は，第一近似において，合成スピン S で指定されるいくつかの状態に分かれる．これは 7 にも記した通り，スピン磁気モーメントの直接の影響ではなくて，Pauli 原理と結合した広い意味での状態関数の対称性によるものである．スピン磁気モーメントによる部分は，

相互作用の具体的性質が関係して，一般的な取扱いはできない．

N 個の電子から成る多電子系の可能な合成スピンの値 S を求めるには，角運動量の合成則 **5-I** を反復適用すればよい．二電子系に対しては，$s_1=1/2$, $s_2=1/2$ を合成して生ずるスピン数として $S_2=1$ および $S_2=0$ の二つがあり，これらがそれぞれ三重および一重状態であることはすでに記した．これに第三の電子のスピン $\mathbf{s}_3(s_3=1/2)$ を合成すれば，$S_2=1$ からは $S_3=3/2$ および $1/2$, $S_2=0$ からは $S_3=1/2$ を生ずるから，全体として $S_3=3/2$ の状態が 1 個，$S_3=1/2$ の状態が 2 個生ずる．一般に $n-1$ 個の電子の合成スピン S_{n-1} に n 番目の電子のスピン $\mathbf{s}_n$ を合成すれば，$S_n=S_{n-1}\pm\dfrac{1}{2}$ のスピン数のものを生ずる．これをスピンに対する〈分岐則〉と称する．これによれば，電子数を 1 から n まで順次増していったときに生ずる可能なスピンの値，ならびにその現われる回数は 11-2 図の〈分岐図〉によって示される．



11-2 図

図の下段に記した $N=1, 2, \cdots, n$ は電子数，左に示した $S=0, 1/2, 1, \cdots$ は合成スピン数，丸の中に記入した数字は各々のスピン状態が現われる回数を表わしている．例えば $N=5$ に対しては，$S=1/2, 3/2, 5/2$ の状態がそれぞれ 5,4,1 回現われることがこの図から知られる．スピンに対する分岐則により，$S_n=S$ なる状態は，$S_{n-1}=S\pm1/2$ から生ずるから，N, S に対する丸の中の数字は $N-1, S+\dfrac{1}{2}$; $N-1, S-\dfrac{1}{2}$, すなわちこれと直線で結ばれている丸の中の数字の和になっている．この簡単な規則によって，この表を N の 6 以上に拡げることは非常に容易である．なお図の右に記した $\mu=1, 2, \cdots$ は状態の多重度 $2S+1$ を示す[1)]．

このように合成スピンの可能な値，およびその現われる回数はわけなく知ることができるが，その各々に対する零次近似関数を作ることはそう簡単でない．例外として，各々の N につき，S の最大値 $N/2$ の $M_s=N/2$ に対するものだけは容易に知られる．それは各々の軌道関数において，$m_s=+1/2$ のものをとればよいから，Slater 行列式の各成分を

1) 多重度の意味については次節参照のこと．

$$\psi_j=\varphi_j(x, y, z)\alpha(\sigma_j)$$
$$=\varphi_j(x, y, z)\delta(\sigma_j, 1/2)$$

ととったものである.

演習問題 11

1　α 粒子（ヘリウムの原子核）は陽子 2 個と，中性子 2 個からできている. 交換に対して α 粒子はどういう対称性をもつか？（陽子，中性子はスピン 1/2 の Pauli 原理に従う粒子である.）

2　α 粒子に 2 個の電子が 1s 状態に付いたヘリウム原子 He は，原子同志の交換に対してどういう対称性をもつか？

3　スピン 1/2 の Pauli 原理に従う同種粒子が集まってできる粒子は，その合成スピンが整数ならば対称，半奇数ならば反対称の性質を持つことを示せ.

4　Z 個の陽子と，N 個の中性子よりなる原子核の交換に対する対称性はどうなるか. 窒素の原子核 ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$ ($Z=7, N=7$) の対称性は何であるか？　かつて考えられたように，この核が 14 個の陽子と 7 個の電子からできているとすると，その対称性はどうなるか？

5　Z 個の陽子と，N 個の中性子とからできている核がある. 陽子，中性子に対し一体近似の関数を使うとして，正しい対称性をもった状態関数を作れ.（陽子と中性子とは別種の粒子と考える.）

6　$\Psi_0=\psi_1(q_1)\cdots\psi_N(q_N)$ と $\Psi_0'=\psi_1'(q_1)\cdots\psi_N'(q_N)$ とで (i) $\psi_i(q)$ と $\psi_j'(q)$, (ii) $\psi_i(q), \psi_j'(q)\,;\,\psi_h(q), \psi_k'(q)$ とだけが違って，残りの $\psi_1(q), \cdots, \psi_N(q)$ は $\psi_1'(q), \cdots, \psi_N'(q)$ とは，順序は別として一致しているとき，

$$A=\sum_r f(q_r)+\sum_{r<s} g(q_r, q_s) \qquad (*)$$

の形の量に対し，$(\Psi', A\Psi)$ を求めよ. ただし Ψ, Ψ' は Ψ_0, Ψ_0' から作った Slater 行列式である. Ψ_0, Ψ_0' で 3 個以上の $\psi_j(q), \psi_k'(q)$ が違うときはどうなるか？

7*　$\mathbf{L}=\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2+\cdots+\mathbf{l}_N$ に対して，

$$\mathbf{L}^2=\mathbf{l}_1{}^2+\mathbf{l}_2{}^2+\cdots+\mathbf{l}_N{}^2+2(\mathbf{l}_1\mathbf{l}_2+\cdots+\mathbf{l}_{N-1}\mathbf{l}_N)=\sum_j \mathbf{l}_j{}^2+2\sum_{j<k}\mathbf{l}_j\mathbf{l}_k$$

となり，前問の（$*$）の形になっている. ここに

$$2\mathbf{l}_j\mathbf{l}_k=l_{j+}l_{k-}+l_{j-}l_{k+}+2l_{jz}l_{kz}$$

と書かれる ($l_{j\pm}=l_{jx}\pm il_{jy}$). $l_1=l_2=l_3=1$（p 電子）として，$\psi(1, m)$ を ψ_m, $\alpha(\sigma), \beta(\sigma)$ を肩の記号 ＋，－ で示すとして，$\Psi_0{}^{(1)}=\psi_1{}^+(1)\psi_0{}^+(2)\psi_{-1}{}^-(3)$, $\Psi_0{}^{(2)}=\psi_1{}^+(1)\psi_0{}^-(2)\psi_{-1}{}^+(3)$, $\Psi_0{}^{(3)}=\psi_1{}^-(1)\psi_0{}^+(2)\psi_{-1}{}^+(3)$ として（q_1, q_2, q_3 のかわりに 1, 2, 3 と略記してある），$(\Psi^{(a)}, \mathbf{L}^2\Psi^{(b)})$ を $a, b=1, 2, 3$ につき計算せよ. これを用いて $\mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ を対角化する行列を求めよ.

8　三電子系の全スピンの 2 乗および全スピンの z 成分の固有値，固有関数を求めよ.

12　多電子問題（一次近似 II）

12-1　中心力場での縮退と波動関数　前節の一般的なことに引続き，特殊な力場における具体的な問題として，中心対称の力場，すなわち原子，イオンにおけるエネルギー準位の分れ方につき考察しよう．この場合には，軌道角運動量の値 l_k で指定される一体近似の各準位 E_k は $2l_k+1$ 重の縮退を持つから，全体として，軌道運動に対する縮退は $\prod_k(2l_k+1)$，これにスピンによる縮退をあわせれば，一般に $2^N\prod_k(2l_k+1)$ 重の大きな縮退を持つ．このエネルギー $E_0=\sum E_k$ の準位は，一次近似に進んで，省略した電子相互の作用，スピン軌道の相互作用などを考慮に入れれば，幾つかの準位に分裂する．もっとも摂動エネルギーの中で電子間の静電相互作用は，一体近似においても平均としてその一部は含まれているわけであるが，ここに言うのはその平均からの偏差である．

このようにして縮退が除かれるといっても，原子の中心対称性のため，全部が単一状態になってしまうわけではない．全角運動量，すなわち軌道ならびにスピンの角運動量を全部の電子につき合成したもの $\mathbf{J}$ は，運動の恒量となり，各々の準位は $\mathbf{J}$ の値 J により指定され，これに対応する $2J+1$ 重の縮退はまだ残る．

特に軽い元素，すなわち原子番号の小さい元素では，スピン軌道間の相互作用が小さいから，これを省略すれば，全軌道角運動量 $\mathbf{L}=\sum \mathbf{l}_k$，および全スピン角運動量 $\mathbf{S}=\sum \mathbf{s}_k$ が一定である．このような近似では，各準位に (L, S) なる量子数を与えることができる．この場合のことを〈L, S 結合〉，または〈Russel-Saunders 結合〉という．厳密には，一定に保たれるのは $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ であるから，(L, S) で指定される準位は，角運動量の合成則 5-I により，

$$J=L+S,\ L+S-1,\ \cdots,\ |L-S| \tag{12.1}$$

で区別されるごく接近した準位に分かれる．これを 6 と同じように〈微細構造〉と呼ぶ．$L\geq S$ のときには，(L, S) 準位は $2S+1$ 個の接近した準位に分かれるので，$\mu=2S+1$ をその準位の〈多重度〉という．合成スピン S あるいは多重度 μ については，前節の分岐図により，その可能な値が

直ちに知れる．

軌道角運動量の合成に対しては，このような一般の表わし方はないが，個々の電子の角運動量を順次合成していけば，可能な $\mathbf{L}$ の値 L, ならびにその現われる回数を知ることができる．簡単な例として主量子数 n の異なる二つの p 軌道にある電子の合成角運動量 $\mathbf{L}$ を求めてみよう．このような電子配置を pp と記す．

p 状態に対しては，$l=1$ であるから，5-I により，全体の軌道角運動量 $\mathbf{L}=\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2$ の値は

$$L=2, 1, 0$$

である．合成系の角運動量に対しては，$L=0, 1, 2, \cdots$ に対し，（1個の電子に対する $s, p, d, \cdots$ に対応して）大文字 $S, P, D, \cdots$ を用いる．この記号を用いれば，電子配置 pp からは

$$D, P, S$$

の状態を生ずるということができる．

同様にして pd 配置からは，F, D, P $(L=3,2,1)$；df からは H, G, F, D, P $(L=5, 4, 3, 2, 1)$ の準位を生ずる．

一方二電子のスピンを合成すれば，三重および一重の状態を生ずる．すなわち合成スピン S の値は 1 または 0 であることはすでに知っている．そこでさらに（12.1）により微細構造までも含めれば，pp からは

$$^3D_3,\ ^3D_2,\ ^3D_1;\ ^3P_2,\ ^3P_1,\ ^3P_0;\ ^3S_1;\ ^1D_2;\ ^1P_1;\ ^1S_0$$

なる 10 個の準位を生ずることがわかる[1]．ただし左肩に記したのは準位の多重度 $\mu=2S+1$，右下に記したのは J の値である．このように合成軌道角運動量 L，合成スピン S，全角運動量 J の準位を

$^{\mu}L_J$（ただし L を表わすには数字の代わりに $S, P, D, \cdots$ を用いる）

で表わすのが分光学の慣習で，J のことを内量子数と呼ぶ．

電子数が 3 個以上になると，一般に可能な準位の数は非常に多くなり，かつ同一の (L, S) を持った準位が同一の電子配置からいくつも生ずることになる．しかし幸せなことに，次に述べる同値電子に対する Pauli 原理による制限のため，基底状態に対しては，現われる準位数が一般に考えたときよりもはるかに減る．また励起状態についても，そう無制限に電子が

1)　M_J による $(2J+1)$ 個の縮重を考慮すれば，全体の状態数は

$$7+5+3+5+3+1+3+5+3+1=36$$

で，これは $2^2\times3\times3=36$ と一致する．

励起されるわけではなく，多くの場合外側の電子がただ1個励起されるにとどまることが多い．このような場合には，$N-1$ 個の電子系（$Z=N$ の原子に対しては，一重電離イオン）の基底状態の各準位[1] に1個の電子が付け加わった場合に生ずる準位につき考察すれば足りる．例えばイオンの ^3P の状態に p 電子がついた場合につき説明すれば，L については pp と同じことであり，スピンについては分岐則により四重項および二重項を生ずるから，可能な準位は (L, S) 記号で

$$^4D,\ ^4P,\ ^4S\,;\ ^2D,\ ^2P,\ ^2S$$

である．微細構造まで考慮に入れれば，これにさらに内量子数 J を加えて

$$^4D_{7/2},\ ^4D_{5/2},\ ^4D_{3/2},\ ^4D_{1/2}\,;\ ^4P_{5/2},\ ^4P_{3/2},\ ^4P_{1/2},\,;\ ^4S_{3/2}\,;\ ^2D_{5/2},\ ^2D_{3/2}\,;$$
$$^2P_{3/2}\,;\ ^2P_{1/2}\,;\ ^2S_{1/2}$$

なる13個の準位を生ずる．

以上記したように，軌道量子数の異なる電子が何個か集まった場合に現われる準位は，角運動量の合成則を丹念に適用するだけで，困難なく求められる．次に軌道量子数 (n, l) の等しい，いわゆる〈同値電子〉が何個かある場合につき考えよう．この場合には，排他律により，可能な準位の中のあるものは除外される．再び p 電子が2個ある場合を例にとろう．ただしこの2個の p 電子が同値であることを表わすため，このような電子配置を p^2 と記し，前の pp と区別する．この場合につき可能な $\mathbf{L}$ の値を求めるには，その z 成分 L_z を表わす量子数 $M=m_1+m_2$ の可能な組 (m_1, m_2) を書き並べて，角運動量の合成の際と同じ考え方をすればよい．これを表にすれば右のようになる．

M	(m_1, m_2)
2	(1, 1)
1	(1, 0)，(0, 1)
0	(0, 0)，(1, −1)，(−1, 1)

$M=2$ に対する組 (1, 1) は軌道関数につき対称であるから，一重状態である．M の最大値は L と一致するから，これは $^1D(M=2)$ の状態を表わす．$M=1$ に対するものからは，これを対称化したものと，反対称化したものがそれぞれ1個ずつ得られる．前者は $^1D(M=1)$，後者は $^3P(M=1)$ を与える．$M=0$ に対しては，(0, 0) は対称，残りの二つについては，対称化，反対称化を行なえば，それぞれ1個ずつの状態を生ずるから，結局対称のもの2個，反対称のもの1個が作られる．このうち，反対称のものは

1）　分光学ではこれを母項（parent term）と呼んでいる．

$^3P(M=0)$ である．対称のものからは $^1D(M=0)$ の状態が作られるから，これに直交する状態として，$M=0$ のもう一つの状態が存在することがわかる．これは $M=0$ しかない状態で，$^1S(M=0)$ であるほかはない．このようにして，p^2 からは，次の三つの（L, S）状態を生ずる[1]：

$$^3P,\ ^1D,\ ^1S.$$

以上は軌道関数の対称性とスピン関数の対称性の関係 7-d を用いているが，3 個以上の電子に対してはこの関係を求めてないから，例えば p^3 に対しては上の方法は使えない．しかしその場合にも，スピンの z 成分を同時に考えて，Pauli 原理を適用すれば，直接に可能な（L, S）を比較的簡単に求めることができる．これを p^3 の場合について説明すれば次のとおりである．11-2 図から，三電子系においては $S=3/2$ と $S=1/2$ とが可能である．$S=3/2$, $M_S=3/2=\sum m_s$ に対しては，3 個の電子のスピンの z 成分がいずれも 1/2 でなければならない．簡単のため $m_s=\pm 1/2$ を単に肩につけた ± で示すことにすれば，この場合許される軌道は，Pauli 原理により，$[1^+, 0^+, -1^+]$ 以外にはない（[　　] は Slater 行列）．従って四重項は $\sum m_l=0$ の ^4S だけである．

次に $\sum m_s=M_S=1/2$ に対する状態には $S=3/2$ に対するものと，$S=1/2$ に対するものと両方が含まれる．これには次の軌道の組が可能である．（$M=\sum m$）

M	
2	$[1^+1^-0^+]$

1)　これらの状態関数を（m_1, m_2）の一次結合として表わすには，(5.24) の演算子

$$L_-=L_x-iL_y=(l_{1x}-il_{1y})+(l_{2x}-il_{2y})$$

を適用して，$M=m_1+m_2$ の値を 1 ずつ減らしていく，そして，ある M' に対して，L と別の $L'(=M')$ が現われるときには，(L, M') の関数と直交するように (L', M') の関数をきめる．p^2 の場合には

M \ L	2	1	0
2	$(1,1)$		
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{(1,0)+(0,1)\}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{(1,0)-(0,1)\}$	
0	$\frac{1}{\sqrt{6}}\{(1,-1)+2(0,0)+(-1,1)\}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}\{(1,-1)-(-1,1)\}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}\{(1,1)-(0,0)+(-1,1)\}$

p^2 から生ずる状態を見いだすには $M\geq 0$ だけを考えれば十分である．

1　　$[1^+0^+0^-]$, $[1^+1^- -1^+]$

0　　$[1^+0^+ -1^-]$, $[1^+0^- -1^+]$, $[1^-0^+ -1^+]$

この表により，$M=2$ から $^2D(M=2)$, $M=1$ から $^2D(M=1)$ および $^2P(M=1)$ を生ずることがわかる．$M=0$ に対する三つの軌道の組には，$^4S(M=0)$ の $M_S=1/2$ の状態が一つ含まれるから，残りの二つは $^2D(M=0)$, $^2P(M=0)$ であるよりほかはない．よって p^3 からは

$$^4S,\ ^2D,\ ^2P$$

なる3個の (L, S) 準位を生ずる．p^4 についても同様の考え方をすれば，p^2 と同一の結果が得られる．

12-2　多電子系の基底状態のスピン　一般に (n, l) 状態の可能な m の値は $2l+1$ 個しかないから，この状態にある電子数が $2l+1$ を超過すれば，必ず同一の m 軌道に2個の電子が入ることになり，これらの同一軌道に入った電子のスピンは，反平行でなければならない．従って (n, l) 軌道に $2l+1+r$ 個の同値電子があるときには，そのスピンの最大数は $(2l+1-r)/2$ である．このように，同値電子に対しては分岐則は電子数が最初の $2l+1$ 個の所までしか成立たないで，それから先は逆に減少し，$2(2l+1)$ 個すなわちその軌道が全部満たされたときには合成スピンは0になる．かつその状態では m もその可能な値 $-l, \cdots, +l$ が二度ずつ全部つくされるから，$M=\sum m=0$ のみが唯一の軌道の組となり，状態は $^1S_0$ である．これは L, S, J のいずれもが0で，中心Oの周りの回転に対してまったく不変な球対称の状態である．このような電子配置を〈閉殻〉と呼ぶ．不活性気体 He, Ne, Ar, Kr, Xe 等の原子の基底状態がこれに属することは閉殻の化学的安定性を物語っている．さらにアルカリ金属が閉殻の外に1個の電子を持っていることは，これらの元素の準位を中心力場における一電子問題として取扱って，水素類似のエネルギーを期待したことを正当化するものである（6参照）．

このようにして，与えられた電子配置から生ずる準位の種類は，比較的容易に計算なしに求められるが，実際にこれらの各準位のエネルギーの値，あるいは準位の間隔を求める段になると，軌道関数の知識が必要になり，かなり複雑な計算を要する．ここではその詳細を略し，計算なしに得られる大雑把な結論を記すにとどめよう．

一体近似における摂動エネルギーの平均値を表わす (11.29) 式におい

て，A_{ij} に付いている因数 $\delta(m_{si}, m_{sj})$ を考える．N 個の電子軌道の中 $m_s=+1/2, -1/2$ なるものの数をそれぞれ N_1, N_2 とすれば，$\delta(m_{si}, m_{sj})=0$ となる i, j の組合わせの数は N_1N_2 （$N_1+N_2=N$）である．この数は $N_1=N$ あるいは $N_2=N$ のとき最小（$=0$）で，$|N_1-N_2|$ が最小のとき最大になる．直接積分 J_{ij} および交換積分 K_{ij} の大さが軌道 i, j の色々な組み合わせで，そう大した差異がないと仮定すれば，交換積分が正であれば $\delta(m_{si}, m_{sj})=0$ になるものの数が最小のとき摂動エネルギーは最も大きくなる．すなわち例えば m_{si} が全部 $+1/2$ のときのエネルギーが最も低いことが予想される．これは $S=N/2$, $M_S=N/2$ に対する固有状態であるから，与えられた電子配置から生ずる最高多重度の状態である．原子においては $K_{ij}>0$ の条件が満たされているが，その場合〈最高多重度の準位が最低である〉ことは原子スペクトルに対する〈Hund の多重項則〉として知られている．

Heisenberg は強磁性体の結晶においても，交換積分に対して同じ条件が満たされると仮定し，その最低エネルギーの状態，すなわち最も安定な状態が，電子のスピンが全部同方向を向いた状態であるとして，電子のスピンのみによって強磁性の生ずる理由を説明した (1928)．Heisenberg の最初の理論はその後固体理論の発展に伴なって色々に修正されたが，強磁性の原因がスピンによるもので，交換積分の値が正であるため最大のスピン数の状態が安定であるという考えはそのまま踏襲されている．

分子結合の場合には，異なる原子に属する電子間の交換積分 K_{ij} は，水素分子の場合から推測して負であると考えられる[1]．従ってこの場合には $\delta(m_{si},m_{sj})$ が 0 のものの数が最大，すなわち最小のスピン数 S に対する状態が最も安定である．自由原子を安定にするために，できるだけ多数同方向を向いて，スピン数を大きくしようとした電子スピンが，原子が集まって分子として結合するときには，逆になるべく反方向に向いて全体としてのスピン数を減らそうとする．すなわち分子結合に当たってはスピンの飽和が行なわれる．同方向に向いたスピンを自由スピンと名付ければ，原子は自由スピンの数 v に等しいだけの手を出して，相手の原子の自由スピンと手を握ろうとしているということができよう．前にも記したように閉殻はスピン 0 であるから，自由スピンの数 v は一般に閉殻の外にある電子の数に等しい．ただし Pauli 原理により，l 殻（角運動量の値が l の電

1) 分子の AO は直交していないため，原子の場合と違ってくるのである．

子から成る殻）には $2l+1$ 個以上同方向のスピンを持った電子はいれられない．$2l+1+r$ 個いれれば，自由スピンの数は $2l+1-r$ に減る．よって l^n 電子配置の自由スピンの数 v は $n\leq 2l+1$ ならば n に等しく，$n>2l+1$ であれば，$n'=2(2l+1)-n$ に等しい．後の場合には電子配置 l^n にさらに n' 個の l 電子を加えればちょうど閉殻を作るので，n' のことを l 殻の‘孔’の数と呼ぶこともある．例えば $2p^n$ 配置について v を記せば次表のようになる[1)]．v は化学で結合手といわれるものの数，あるいは原子価にほかならない．このようにして，たいへん定性的ながら，原子価の量子力学的説明を与えることができた．

	B	C	N	O	F	Ne
n	1	2	3	4	5	6
v	1	2	3	2	1	0

実際に化合エネルギーを計算することは，原子エネルギーの場合に比べて一層困難である．そのほか例えば，O_2 の基底状態が三重状態（$S=1$）であることなどもあって，ここに述べたスピン原子価の理論ですべての分子結合が説明されるわけではないが，分子結合にスピンの飽和ということが重大な役割を演じていることは疑いのない所である．

以上でたいへん簡単ながら多電子問題の第一近似を終る．概論のことなので定量的計算にまで論及できなかったのは遺憾である．なお多電子問題の第二近似から生ずる Van der Waals の力については，電磁波の分散の問題に関連して述べるのが便利であるから，つながりが悪くなるが，次の章の終りにまわすことにする．

演習問題 12

1 V^{3+} イオン（$3d^2$）の多重項を求めよ．最低レベルは何か？またそれは（スピンも入れて）何重に縮退しているか？

2 p^3 配置の中の１個の電子が s, p, d 状態に励起されたときに生ずるエネルギー準位の種類を記せ．

3 スピン軌道相互作用が大きいときには，各電子の軌道関数を $\mathbf{j}=\mathbf{l}+\mathbf{s}$ の固有状態にとる方がよい近似になる．この場合，原子のエネルギー状態は（l_1j_1, l_2j_2, $\cdots$, l_nj_n, J）（$\mathbf{J}=\sum_k \mathbf{j}_k$）で指定される．これを（$j, j$）結合という．（$p_{3/2}$, $d_{3/2}$）から生ずる状態を求めよ．

1) $2s$ と $2p$ の準位は近いから $2s^2 2p^n$ は容易に $2s\,2p^{n+1}$ になる．そうすれば，B, C などの自由スピンの数が２だけ増して，$v=3,4$ になる．（４価の炭素は $2s\,2p^3$ の状態で化合している．）

4　sp 電子配置で，(L, S) 結合と (j, j) 結合によって生ずる準位の対応を求めよ．(L, S) も (j, j) もあまりよい近似にならない中間の状態を中間結合（intermediate coupling）という．スピン軌道の相互作用 $\xi(r)\mathbf{ls}$ の行列要素を求め，中間結合におけるエネルギーを計算せよ．（動径関数 $R(r)$ を含んだ積分はパラメタとして残せ．$\mathbf{j}^2=(\mathbf{l}+\mathbf{s})^2=\mathbf{l}^2+\mathbf{s}^2+2\mathbf{ls}$ から $\mathbf{ls}$ を求めれば，(j, j) 結合での行列要素は容易に求められる．）

5　スピン軌道相互作用を $A\mathbf{LS}$ とするとき，(L, S) 状態から生ずる準位 J と $J-1$ との間隔は J に比例することを示せ（Landé の間隔則）．これを用いて，次のデータから，残りの準位の間隔を推定せよ（単位は cm^{-1}）．

Ca	${}^3P_0-{}^3P_1$, 13.5	; ${}^3P_1-{}^3P_2$?
Cd	${}^3D_2-{}^3D_3$, 18.2	; ${}^3D_1-{}^3D_2$?
Ti	${}^5F_3-{}^5F_4$, 113.9	; 他の 3 間隔？
Mn	${}^8P_{5/2}-{}^8P_{7/2}$, 129.2	; ${}^8P_{7/2}-{}^8P_{9/2}$?

6　電子配置 $1s\,2s$ をもつヘリウム原子の ${}^1S, {}^3S$ 状態について Slater 行列式を書き，エネルギーの表式を求めよ．

7　リチウム原子の $1s^2 2s\ {}^2S$ において $M_S=1/2$ を与える Slater 行列式を書き，エネルギーの表式を求めよ．

8*　電荷 e が円運動をしているとき，角運動量 $\mathbf{L}$ とその運動によって作られる磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}$ との間には $\boldsymbol{\beta}=(e/2mc)\mathbf{L}$ の関係がある．これにならって電子がスピン角運動量 $\mathbf{s}$ に伴なって磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}=-(e/2mc)\mathbf{s}$ を持つとし，さらにこの磁気能率が球対称な力場 V の中を角運動量 $\mathbf{l}$ で動きまわるとすれば，電磁気的な相互作用のエネルギーは

$$H_{so}=\frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\mathbf{l}\cdot\mathbf{s})$$

となることを示せ．水素原子の $2p$ 状態において，このエネルギーの大きさは何 eV の程度になるか？

9　N 電子系の状態関数（Slater 行列式）

$$\Psi=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_1(q_2) & \cdots & \psi_1(q_N) \\ \psi_2(q_1) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_2(q_N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(q_1) & \psi_N(q_2) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}$$

において，各一体のスピン軌道は正規直交

$$(\psi_i\,\psi_j)=\delta_{ij}$$

であるとする．このとき，電子 1 が q_1 に，電子 2 が q_2 にある確率密度は

$$P(q_1 q_2)=\int\cdots\int|\Psi|^2\,dq_3\,dq_4\cdots dq_N$$
$$=\frac{1}{N(N-1)}\sum_{i,k}\frac{1}{2}\left|\psi_i(q_1)\psi_k(q_2)-\psi_k(q_1)\psi_i(q_2)\right|^2$$

電子 1 が q_1 にある確率密度は

$$P(q_1)=\int\cdots\int|\Psi|^2\,dq_2\cdots dq_N=\frac{1}{N}\left\{|\psi_1(q_1)|^2+\cdots+|\psi_N(q_1)|^2\right\}$$

であることを示せ.

10 交換積分

$$K_{12}=\iint \frac{\bar{\psi}_1(\mathbf{r})\bar{\psi}_2(\mathbf{r}')\psi_2(\mathbf{r})\psi_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV\,dV'$$

において

（i） $\rho(\mathbf{r})=\bar{\psi}_1(\mathbf{r})\psi_2(\mathbf{r})$ を一種の電荷密度と考えると K_{12} はどのような静電場のエネルギーに対応するか.

（ii） $\phi(\mathbf{r})=\int \frac{\bar{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV'$ はどのような意味を持つか. $\phi(\mathbf{r})$ は微分方程式 $\nabla^2\phi(\mathbf{r})=-4\pi\bar{\rho}(\mathbf{r})$ を満たすことを確かめよ.

（iii） ϕ を用いると交換積分は

$$K_{12}=\frac{1}{4\pi}\int |\nabla\phi(\mathbf{r})|^2\,dV$$

と表わされることを示せ. この結果交換積分は常に正であることがわかる.

11* Slater の行列式において一電子の状態関数が軌道関数とスピン関数の積

$$\psi_i(q)=\varphi_i(\mathbf{r})\alpha(\sigma) \quad \text{または} \quad \varphi_i(\mathbf{r})\beta(\sigma)$$

で書かれたとする. このとき電子1がスピン α を持ち, 点 $\mathbf{r}$ にある確率密度は問題9により

$$P^\alpha(\mathbf{r})=\frac{1}{N}\sum_i{}^\alpha|\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

である. ただし, $\sum^\alpha$ は N 個の軌道関数のうち α スピンと結合しているものについてだけの和を表わす.

（i） 電子1が α スピンで $\mathbf{r}$ に, 電子2が β スピンで $\mathbf{r}'$ $(\alpha\neq\beta)$ にある確率は

$$P^{\alpha\beta}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{N}{N-1}P^\alpha(\mathbf{r})P^\beta(\mathbf{r}')$$

であることを示せ. これを用いて点 $\mathbf{r}$ に α スピンの1個の電子がすでにあるとき, 点 $\mathbf{r}'$ の単位体積あたり存在する β スピンの電子の数の期待値を求め, それが $NP^\beta(\mathbf{r}')$ になることを示せ. この結果は, $\mathbf{r}'$ に β スピンの電子が存在する確率は他の点に α スピンの電子が存在することに無関係である. すなわち Fock 近似においては, 逆向きスピンの電子間には, 位置の相関はまったくないことを示している.

（ii） α スピンの二つの電子同志の存在確率は

$$P^{\alpha\alpha}(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{N}{N-1}\left\{P^\alpha(\mathbf{r})P^\alpha(\mathbf{r}')-|\rho^\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2\right\}$$

$$\text{ただし}\quad \rho^\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}')=\frac{1}{N}\sum_i{}^\alpha\bar{\varphi}_i(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r}'),$$

さらに, $\mathbf{r}$ にすでに α スピンの電子があるとき $\mathbf{r}'$ における α スピンの電子数の期待値は

$$n^{\alpha\alpha}{}_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}')=N\left\{P^\alpha(\mathbf{r}')-\frac{|\rho^\alpha(\mathbf{r},\mathbf{r}')|^2}{P^\alpha(\mathbf{r})}\right\}$$

であることを証明せよ.

（iii） $$\int n^{\alpha\alpha}{}_{\mathbf{r}}(\mathbf{r}')\,dV'=N\int P^\alpha(\mathbf{r})\,dV-1=N_\alpha-1$$

を示せ．N_α は $\{\psi_i(q)\}$ のうち α スピンをもつ波動関数の数である．

(iv) $n^{\alpha\alpha}{}_{\mathbf{r}}(\mathbf{r})=0$ を示せ．

(ii) は Pauli 原理の結果 $\mathbf{r}$ に α スピンの電子があるとき，その近くに α スピンの電子が来にくいこと，特に (iv) は同じ点に同じスピンの電子が来られないことを示している．すなわち Fock 近似では同じスピンの電子間では位置の相関があることを示している．

12 (i) 電子 1, 2 のスピン演算子を $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ とすれば $\frac{1}{2}(1+4\,\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2)$ は二つの電子のスピンを入れかえる演算子であることを示せ．

(ii) 二電子系の交換エネルギーは

$$V_{\mathrm{exch}}=-\frac{1}{2}K(1+4\,\mathbf{s}_1\cdot\mathbf{s}_2)$$

と書けることを示し，電子間の相互作用 $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ による一重項，三重項の分離を求めよ．ただし K は交換積分である：

$$K=\iint\bar{\psi}(\mathbf{r}_1)\bar{\psi}_2(\mathbf{r})\,U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\,\psi_2(\mathbf{r}_1)\,\psi_1(\mathbf{r}_2)\,dV_1\,dV_2.$$

13 核の運動

13-1 重心運動の分離 前節の多電子問題では，原子核はこれを固定した力の中心と考えたが，実はこれも量子力学的取扱いを必要とする粒子であることは言うまでもない．そこで本章では電子の外に原子核をも含めた力学系の取扱い方を示そう．まず最も簡単な場合として，水素原子のように1個の電子と1個の原子核とから成る力学系，一般に言って2個の異種の粒子から成る力学系の問題から始めよう．

二つの粒子の質量を m_1, m_2, 座標を $\mathbf{r}_1(x_1, y_1, z_1), \mathbf{r}_2(x_2, y_2, z_2)$ とする．外部からの力場がない場合を考えると，位置エネルギー $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は粒子間の相互作用だけによるものであるから，相互の位置，すなわちその相対座標 $\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1$ で定まる．例えば水素原子の場合における Coulomb 引力 $U=-e^2/|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|$ のようなのがそれである[1)]．従って全体のエネルギーを表わすハミルトニアンは

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_1-\frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_2+U(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1) \qquad (13.1)$$

となる．ただし

1) スピン・軌道相互作用を考えると，事柄はやや複雑になるが，その場合にも相対位置と相対速度（あるいは相対運動量）だけでエネルギーが表わされることは明らかである．

$$\Delta_j = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_j^2}. \qquad (j=1,2) \tag{13.2}$$

ここで，二粒子系の重心座標 $\mathbf{R}(X, Y, Z)$：

$$\mathbf{R} = \frac{m_1\mathbf{r}_1 + m_2\mathbf{r}_2}{m_1+m_2},$$

および相対座標 $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{r}(x, y, z)$ を導入すれば，

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} - \frac{\partial}{\partial x}, \quad \frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} - 2\frac{m_1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \left(\frac{m_2}{m_1+m_2}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial X^2} + 2\frac{m_2}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X \partial x} + \frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$\frac{1}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{1}{m_2}\frac{\partial^2}{\partial x_2^2} = \frac{1}{m_1+m_2}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)\frac{\partial^2}{\partial x^2},$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots, \ \cdots\cdots\cdots\cdots$$

となるから，

$$H = H_0 + H',$$

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2(m_1+m_2)}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right), \tag{13.3}$$

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2m'}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U(\mathbf{r}) \tag{13.4}$$

と書かれ，H はそれぞれ座標 $\mathbf{R}, \mathbf{r}$ のみに作用する独立な演算子 H_0 および H' の和になる．ただし

$$m' = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2} \tag{13.5}$$

で，これを m_1, m_2 の〈換算質量〉という．(13.3)，(13.4) に対する固有値と固有関数を E_0, E', ψ_0, ψ' とすれば，5-h により，H の固有値は $E = E_0 + E'$，その固有関数は $\psi = \psi_0(\mathbf{R})\psi'(\mathbf{r})$ で与えられる．

13-2 同位体効果 (13.3) は質量 m_1+m_2 なる粒子の自由運動のエネルギーを表わすから，そのエネルギーの値は，重心の速度を $\mathbf{v}_0$ とすれば $(m_1+m_2)\mathbf{v}_0^2/2$ で，系全体の並進運動に対するエネルギーである．(13.4) は質量 m' の粒子の力場 $U(\mathbf{r})$ における運動に対するハミルトニアンである．従って，並進運動の部分 H_0 を除けば，〈m_1 を可動としたことは，これを固定した場合に比べて，m_2 の質量が

$$m' = m_2 \Big/ \left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right) \tag{13.6}$$

に変わるだけのことである〉. 水素原子の場合には $m_2 = \mu$ は電子の質量, $m_1 = M$ は水素原子核, すなわち陽子の質量であって, その比 μ/M は 1/1837 の程度であるから, エネルギーの値に対する影響は大したことはない[1). ただしこの差は分光学的に十分検出できるもので, Coulomb 場における一電子問題に対するエネルギーの値 (6.12) を波数単位で表わして (Z は原子番号),

$$E_n = -Z^2 \frac{R}{n^2} (\mathrm{cm}^{-1}) \qquad (n = 1, 2, \cdots\cdots)$$

としたときの定数 $R = \mu' e^4/(4\pi \hbar^3 c)$ ($\mu' = \mu/(1+\mu/M)$ は電子の換算質量) すなわち Rydberg 定数の値は, 通常の水素, すなわち陽子を原子核とする H^1 原子, 重水素, すなわち陽子と中性子との集まりである deuteron を原子核とする H^2 原子, ならびに He^+ イオンに対し, それぞれ

$$R_{H^1} = 109677.6\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$R_{H^2} = 109707.4\ \mathrm{cm}^{-1},$$
$$R_{He} = 109722.3\ \mathrm{cm}^{-1}$$

となる. 従って, H^2, He^+ に対するスペクトル線は, H^1 の Balmer 系列にくらべると少し短波長の方へずれる. 事実この差によって, Urey は重水素の存在をはじめて確認した (1932).

$He^+ (Z=2)$ に対しては, $n=4$, $n'=5, 6, \cdots\cdots$ の線が Balmer 系列に相応する. これは Pickering 系列と呼ばれ最初に星のスペクトルで見出された.

一般に, 原子核の質量は陽子の質量の大体整数倍であって, $m_1 = AM$ としてよい. ここに A は原子量に近い整数で, 〈質数量〉と呼ばれる.

質量数 A なる原子に対する Rydberg 定数 R_A は

$$R_A = \frac{R_\infty}{1 + \dfrac{\mu}{AM}}$$

となる. ここに R_∞ は質量 ∞ の原子核に対するもの, すなわち原子核を不動とした場合の Rydberg 定数である. その数値は R_H, R_{He} から求められて,

1) たとえば陽子と中性子とが結合している重水素核では, $m_1 \fallingdotseq m_2$ であるから, $m' \fallingdotseq m/2$ となる.

$$R_\infty=109737.3\ \mathrm{cm}^{-1}$$

である．この値は，原子定数 $e, \mu; h$ 等の諸種の組合わせの中で，現在知れている最も精密な数値の一つである．

二体問題から多体問題に移っても，重心運動が分離されることは古典力学におけるとまったく同様である．まず N 個の電子から成る原子あるいはイオンについて考えよう．この場合にもそれらの粒子の間の相互作用は粒子の相対位置（および相対速度）だけで定まり，ポテンシァル・エネルギーはこれらの相対位置，相対速度の関数になるから，問題になるのは運動エネルギー

$$T=\frac{1}{2}M\dot{\mathbf{r}}_0^2+\frac{1}{2}\mu\sum\dot{\mathbf{r}}_j^2$$

の部分である．前と同様，M, μ は原子核および電子の質量，$\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_1, \cdots, \mathbf{r}_N$ はそれぞれ原子核および各電子の位置を示すベクトルである．ここで重心の座標 $\mathbf{R}$ を

$$(M+N\mu)\mathbf{R}=M\mathbf{r}_0+\mu\sum\mathbf{r}_j$$

により導入し，核に対する電子の相対位置

$$\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_0=\mathbf{r}_j'$$

と一緒にして系の位置を表わすことにすれば，二粒子の場合と同様の計算により，

$$T=\frac{1}{2(M+N\mu)}\mathbf{P}^2+\frac{1}{2\mu'}\sum_j\mathbf{p}_j^2+\frac{1}{M}\sum_{i<j}\mathbf{p}_i\mathbf{p}_j \tag{13.7}$$

を得る．ただし $\mu'=\mu M/(\mu+M)$ は電子の換算質量，

$$P_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial X}, \cdots, \quad p_{jx}=-i\hbar\frac{\partial}{\partial x_j'}, \cdots$$

である．(13.7) 式中第一項は重心運動の エネルギー を表わすものであるから，これを取り去れば，原子のハミルトニアンとして，

$$H=-\frac{\hbar^2}{2\mu'}\sum_j\Delta_j'-\frac{\hbar^2}{M}\sum_{j<k}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_j'\partial x_k'}+\frac{\partial^2}{\partial y_j'\partial y_k'}+\frac{\partial^2}{\partial z_j'\partial z_k'}\right)$$
$$+U(\mathbf{r}_1', \cdots, \mathbf{r}_N')$$

を得る．この中で第二項は，第一項にくらべて，

$$\frac{\mu'}{M}=\frac{\mu}{M(1+\mu/M)}\doteqdot\frac{\mu}{M}$$

倍の小さい因数を持っているから，これを省略すれば，原子核の運動の影響は，前と同じく，電子の質量が換算質量で置き換えられるだけで，これ

も μ/M の程度の差であるから，結局原子の問題では，前節におけるように原子核を不動として取扱って，大した誤りがないことが証明された．

しかしこの μ/M の程度の差異は分光学的には同位体効果として十分検出できる．化学的にまったく同一な元素でも，その原子量の異なる幾つかの原子の混合から成るものがある．前に記した普通の水素原子 H^1 と，重水素原子 H^2 のようなのもその例である．このような原子番号 Z が同じで質量数 A の異なる元素を同位元素（isotope）という．同位元素の原子核の作る場は，その電荷が等しいから，後述する核スピンその他のごくわずかの差異を除外しては，ほとんど同じと考えてよい．従って原子核を不動と考えたときには，同一のエネルギー準位を持ち，そのスペクトルには差異がないが，核の運動を考えると，M の値の差がスペクトルにわずかの差となって現われる．通常の水素と重水素の Rydberg 定数の差による既述のものなどがその最も簡単な場合であるが，一般には換算質量の差のほかに (13.7) の第三項が加わり，これを数量的に求めることはあまり簡単でない．この原因によるエネルギー準位の僅かの変化を一般に〈同位元素効果〉という．

13-3 超微細構造 同位体効果を記したついでに，原子核の持つ角運動量のために生ずるエネルギー準位の分裂について簡単に述べておこう．これらの原子エネルギーに対する影響はいずれもごく小さく，高分解能の分光器によってはじめて検出し得るに過ぎないので，前の同位体効果をも含めて一般にスペクトル線の〈超微細構造〉と呼ばれる．

原子核は一定の質量 M, 電荷 Ze を持つほかに，特定の角運動量 $\mathbf{I}$, 従って定まった磁気モーメント β を持っている[1)]．$\mathbf{I}$ は電子系の全角運動量 $\mathbf{J}$ に相当するもので，核を構成する粒子，すなわち核子と呼ばれる陽子および中性子の持つ角運動量の総和であって，軌道角運動量もこれに含まれているが，一般にこれを核スピンといっている．原子核が $\mathbf{I}$ だけのスピンを持てば，原子全体の角運動量は $\mathbf{J}+\mathbf{I}=\mathbf{F}$ であって，完全に保存されるのはこの $\mathbf{F}$ であるから，各準位は $\mathbf{F}$ の値によって標示される．$\mathbf{J}$ および

1) 超微細構造は可視光領域のほかにマイクロ波により研究されている．核子の磁気モーメントは，だいたい $\dfrac{e\hbar}{2M_pc}$ （M_p: 陽子の質量）の程度で，電子に対して $m_e/M_p \fallingdotseq 1/2000$ であるから，超微細構造も，微細構造の千分の一程度の大きさになる．

$\mathbf{I}$ の値 J, I が与えられたとき，可能な $\mathbf{F}$ の値 F は，角運動量の合成則により，

$$J+I, J+I-1, \cdots, |J-I|$$

である．よって，内量子数 J なるエネルギー準位は，$J \gtrless I$ によりそれぞれ $2I+1, 2J+1$ 個のごく近い準位に分かれる．この様子はちょうど電子系のスピン $\mathbf{S}$ と軌道角運動量 $\mathbf{L}$ とが合成されて $\mathbf{J}$ を作り，その可能な値によって微細構造を生ずるのとまったく同様である．

13-4　分子の準位　原子エネルギーに対する核運動の影響は，電子の質量 μ と原子核の質量 M の比 μ/M の程度の微小量であるが，分子エネルギーに対しては核運動は重要な役割を演ずる．以下簡単な二原子分子につきこれを説明しよう．2 個の原子核 A, B の質量，電荷をそれぞれ M_1, M_2; Z_1e, Z_2e とし，その位置を $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2$ で示すこととし，分子に属する N 個の電子の位置を $\mathbf{r}_j$（$j=1, 2, \cdots, N$）で表わす．これらの粒子の間に作用する力として，原子核相互，電子相互，および核と電子の間の静電力だけを考慮すれば，全系のハミルトニアンは

$$H=-\frac{\hbar^2}{2M_1}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_1{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y_1{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z_1{}^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2M_2}\left(\frac{\partial^2}{\partial X_2{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y_2{}^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z_2{}^2}\right)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_j \Delta_j+U,$$

$$U=\frac{Z_1Z_2e^2}{|\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1|}+\sum_{i<j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_j-\mathbf{r}_i|}-\sum_j\left\{\frac{Z_1e^2}{|\mathbf{r}_j-\mathbf{R}_1|}+\frac{Z_2e^2}{|\mathbf{r}_j-\mathbf{R}_2|}\right\}$$

となる．

そこで多体問題の一般の取扱いに従ってまず重心運動を分離することにしよう．全系の重心 $\mathbf{R}$ は

$$(M_1+M_2+N\mu)\mathbf{R}=M_1\mathbf{R}_1+M_2\mathbf{R}_2+\mu\sum \mathbf{r}_j$$

で与えられるのであるが，μ/M を省略すればこれは原子核 A, B の重心と一致する．そこで核 A に対する核 B および各々の電子の相対座標

$$\mathbf{R}_2-\mathbf{R}_1=\mathbf{R}', \ \mathbf{r}_j-\mathbf{R}_1=\mathbf{r}_j'$$

を導入すれば，前に記した通り，いまの近似で重心運動分離の結果は，電子に対しては核 A は静止しているとしてよいし，また核 B に対しては，その質量が換算質量 $M'=M_1M_2/(M_1+M_2)$ で置き換えられることになるから，

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2M'}\left(\frac{\partial^2}{\partial X'^2}+\frac{\partial^2}{\partial Y'^2}+\frac{\partial^2}{\partial Z'^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum \Delta_j' + U$$

となる．そこでこの式の肩符を全部除いて，分子の並進運動を除いた固有のハミルトニアンを書き表わせば，

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta - \frac{\hbar^2}{2\mu}\sum_j \Delta_j + U \tag{13.8}$$

となる．

(13.8) を正確に解くことは困難であるので，次の考察により近似解を求める．$\mu \ll M$ であるから，電子は核に比べてはるかに軽快で，その運動が早い．よって電子の運動を考える際には，核をその瞬間の位置に静止しているとしてよいであろう．このことをもう少し数学的に言い表わせば次のようになる．全系の状態関数 ψ を

$$\psi = \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \tag{13.9}$$

と置いて，電子に対する状態関数 φ は距離 $R=|\mathbf{R}|$ に固定中心がある場合の Schrödinger 方程式

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum \Delta_j + U\right\}\varphi = V(R)\varphi \tag{13.10}$$

により決定され，核の状態関数 χ は

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + V(R)\right\}\chi = E\chi \tag{13.11}$$

から定まるものとする．ただし (13.10) においては R はパラメタで一定として取扱われ，(13.11) においては変数として取扱う．実際 (13.10), (13.11) から定まる φ, χ を (13.8) に代入すれば，

$$\begin{aligned} H\psi &= -\frac{\hbar^2}{2M}(\varphi\Delta\chi + \chi\Delta\varphi) + \chi\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\sum \Delta_j\varphi + U\varphi\right) \\ &= \varphi\left(-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta\chi + V\chi\right) - \frac{\hbar^2}{2M}\chi\Delta\varphi \\ &= E\psi - \frac{\hbar^2}{2M}\chi\Delta\varphi \end{aligned}$$

となり，この近似は φ にパラメタとして含まれる R に対する微分演算 $\Delta\varphi$ を省略したことにあたっている．この省略は φ の R による変化が χ の R による変化に比して小さければ差支えないので，一般に許される仮定である (Born-Oppenheimer の近似).

電子に対する (13.11) が解けて $V(R)$ が知れたとすれば，(13.10) は中心力場 $V(R)$ における質量 M なる粒子に対する Schrödinger 方程式

で，ハミルトニアンの形は（6.1）と変わりはない．よって 6 の結果がそのまま適用できる．従って核運動に対する定常状態，あるいはエネルギー準位は電子の場合の n, l に相当する二つの量子数 v, J で指定される．これらをそれぞれ後述する理由で〈振動〉および〈回転量子数〉と呼んでいる．後者が核の回転の角運動量の大きさを表わすことはすでに記した通りである．ただし原子における電子に対するポテンシャル $U(r)$ と，分子における核に対するポテンシャル $V(R)$ との差異，ならびに電子と原子の質量の違いのために，準位の様子は多少異なっている．すなわち安定な分子を作っている場合の $V(R)$ は，一般に 7-3 図 B に示したような曲線で表わされるもので，$R\to 0$ で $+\infty$ となり，有限距離（化合状態における核 A, B の距離）R_0 において極小を持つ．（13.11）を極座標で表わし，$\chi = CP/R$（C は方向のみの関数）と置けば，（6.4）に相当して，

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2P}{dR^2}+\left\{V(R)+\frac{\hbar^2}{2M}\frac{J(J+1)}{R^2}\right\}P=EP \qquad (13.12)$$

が得られる．低いエネルギーの状態では，AB の距離 R は大体 $V(R)$ の極小値を与える R_0 に近いから，$R=R_0+x$ として $V(R)$ を x のベキに展開し，かつ $V(R_0)$ をエネルギー E の零にとれば，

$$V(R)=\frac{1}{2}kx^2+\cdots\cdot. \qquad (13.13)$$

よって $J=0$（原子の場合の s 状態にあたる）に対しては，（13.12）は

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{d^2P}{dx^2}+\frac{1}{2}kx^2P=EP$$

となり，ちょうど振動子のハミルトニアンに対する固有値問題になる（8 参照）．よってそのエネルギー準位は，8-i により，

$$E_v=\left(v+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad \left(\omega^2=\frac{k}{M},\ v=0,1,2,\cdots\cdot\right) \qquad (13.14)$$

で与えられる．従って $J=0$ に対する分子のエネルギーは，振動量子数 v で示される等間隔 $\hbar\omega$ の準位から成る．これは（13.13）で展開の第 1 項だけをとったときの結果であるから，厳密にはもちろん正しくないが，v の値が小さいうちは相当によい近似である．従って $v''\to v'$ の遷移により生ずるスペクトル線も大体等間隔に排列される．v で区別される準位 E_v を分子の振動項と呼ぶ．

これに対して J の値で示される準位は回転項と呼ばれる．この項は（13.12）で分母に M がついているため，電子の場合に比べてはるかに小さい

ものになるから，R の値として R_0 を近似的に用いることができる．そうすればこれに相当するエネルギーは

$$E_J=\hbar^2\frac{J(J+1)}{2MR_0^2} \tag{13.15}$$

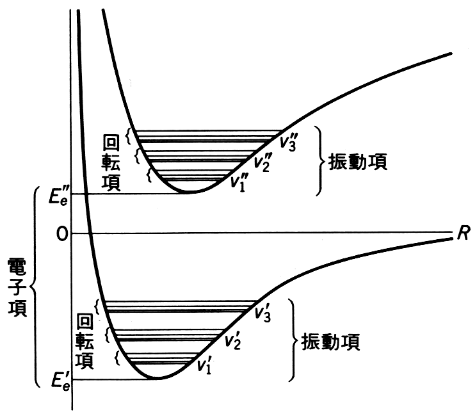
となる．$I=MR_0^2$ は原点から R_0 の距離にある質量 M なる質点の原点に対する慣性モーメントである[1]．

このようにして核運動のエネルギーは，近似的に，

$$E_v+E_J$$

で表わされる．E_J は E_v にくらべてずっと密な準位を作る．$v''\to v'$ の遷移にはこの密な準位の間の遷移 $J''\to J'$ が重なっているため，分解能の悪い分光器で見ると，ぼやけた帯のように見えるので，そのスペクトルを〈帯スペクトル〉という名で呼んでいる．これは原子スペクトルが鮮鋭な〈線スペクトル〉から成るのに対し分子スペクトルの持つ大きな特徴である．

核の運動だけを考察するときには，$V(R)$ の極小をエネルギーの零にとってもよいが，電子運動までも一緒に考えるときには，(13.10) の‘固有値’$V(R)$ は1個とは限らない．むしろ原子のエネルギー準位程度の隔たりを持ったいくつかの準位があるのが通例である．それらの $V(R)$ を表わす曲線の極小値もいくつかある．これを E_e として，電子項と呼んでいる．よって分子のエネルギー準位は三つの項：電子項，振動項，回転項から成る．これを模型的に描けば 13-1 図のようになる．



13-1 図

多原子分子（H_2O, CH_4 等）においても，状態関数を近似的に

$$\psi=\varphi(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \tag{13.16}$$

と置いて，その準位を電子項，振動項，回転項に分類し得ることは二原子分子の場合と同様である．ただし (13.16) において $\mathbf{r}$

1) 古典力学的の回転エネルギー $\frac{1}{2}I\dot{\theta}^2=\frac{K^2}{2I}$（$K=I\dot{\theta}$ は角運動量）と比較すると，角運動量の大きさの2乗を $\hbar^2J(J+1)$ としたことに相当している．

は電子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$, $\mathbf{R}$ は原子核の座標 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots, \mathbf{R}_r$ (r は分子を構成している原子の数) を一括して記したものである. 多原子分子においては, 二原子分子に比べて, 振動項, 回転項の構造がはるかに複雑になることはいうまでもない.

演習問題 13

1 ミューオン (μ 中間子) の質量は, 電子の 206 倍の質量を持つ. これが質量数 4, 電荷 $+2e$ の原子核に束縛されたもの (mumesic atom) のエネルギー準位はどんなものになるか? これらの準位の間での遷移により放出される光子の波長はどれ位であるか?

2 電子と同じ質量を持ち, $+e$ の電荷を持つ粒子を陽電子という. 陽電子と電子とが結合状態 (positronium) を作るときの結合エネルギーはいくらか? もし光の放出が可能だとしたら, どの程度の波長のものが予期されるか?

3 水素原子の基底状態 $S_{1/2}$ は, 陽子のスピン 1/2 によりどう分かれるか?

4 pd 電子配置の原子の核がスピン 3/2 を持つとき, その超微細構造はどのようになるか?

5 N 個の (全部が等しくなくてもよい) 粒子から成る系で, 位置エネルギーがその相互の距離だけできまるときには, その全運動量および全角運動量

(i) $\mathbf{P}=\sum_j \mathbf{p}_j=-i\hbar\sum \mathrm{grad}_j$, (ii) $\mathbf{L}=\sum \mathbf{r}_j\times\mathbf{p}_j=-i\hbar\sum \mathbf{r}_j\times\mathrm{grad}_j$

(grad_j は $\dfrac{\partial}{\partial x_j}, \dfrac{\partial}{\partial y_j}, \dfrac{\partial}{\partial z_j}$ を成分とするベクトル) が運動の恒量である (ハミルトニアンと交換可能である) ことを示せ.

6 上の問題で, ハミルトニアン H を重心の座標 $\mathbf{R}(X, Y, Z)$ だけを含んだ部分と, 相対座標 $\mathbf{R}_j-\mathbf{R}=\mathbf{R}_j'$ だけを含んだ部分の和として表わせ.

7* CO_2 分子は, 直線上核 C の両側に等しい距離 R に二つの核 O のポテンシャルの極小があると考えられる. 重心を不動としたとき, これら三つの核はどのような運動をするか? (回転エネルギーと振動エネルギーに分けて考えよ. 振動の部分は, 幾何学的にどういう振動の型が可能かを論ぜよ.)

8 N 個の核よりなる多原子分子の振動には, 一般に何個の独立な型があるか? 前題のような直線状分子は一般のときと, どうして違うか?

9* 長さの単位を適当にとれば, $(-\infty<x<\infty)$ で

$$V(x)=De^{-2x}-2De^{-x} \qquad (\text{Morse 関数})$$

は $x=R-R_0=0$ (R_0 はポテンシャルの極小を与える核間距離) で結合エネルギー D の二原子分子の位置エネルギーを, V の極小点の付近でよく近似している. このポテンシャルに対する固有値を求めよ.

10 分子の電子項, 振動項, 回転項をそれぞれ E_e, E_v, E_r とすれば, それらの大きさの程度は

$$E_e \sim \frac{\hbar^2}{\mu a^2}, \quad E_v \sim \frac{\hbar^2}{(\mu M)^{1/2} a^2}, \quad E_r \sim \frac{\hbar^2}{M a^2}$$

で与えられ，従って

$$E_e : E_v : E_r = 1 : \left(\frac{\mu}{M}\right)^{1/2} : \frac{\mu}{M}$$

となることを示せ．ただし，M, μ は原子核，電子の質量，a は原子の拡がりである．水素分子についてそれぞれの項の間の遷移を電磁波の吸収によって観測するとすれば各々の場合の電磁波の波長はどのような領域に入るか？

11　分子において，電子の運動の一周期の間に原子核が動く距離は振動の場合は分子の大きさの $(\mu/M)^{3/4}$ の程度，回転の場合は同じく (μ/M) の程度であることを示せ．

12　核スピン $\mathbf{I}$ を持つ原子核と1個の s 電子との超微細相互作用は

$$V_{hf} = \frac{16\pi}{3} \frac{1}{I} \beta_N \beta_B |\psi(0)|^2 \mathbf{I} \cdot \mathbf{s}$$

で与えられる．$\beta_B = e\hbar/2\mu c$, $\beta_N = e\hbar/2Mc$ (μ, M は電子および陽子の質量) はボーア磁子および核磁子，ψ は電子の波動関数，$\mathbf{s}$ は電子スピンである．核スピンが I のときこの相互作用によって準位はどのように分裂するか？ 水素原子 ($I=1/2$) の $1s$ 状態における超微細構造の大きさは何 eV か？

14　散乱の理論

14-1　散乱の断面積　本章前節までの問題は，多くの粒子が集まって，原子や分子のようなまとまった系を構成する場合のことであったが，本節では粒子あるいは粒子系が遠距離から原子，分子などに近寄って，短時間これに接近した後再び無限遠に飛び去る場合のことを取扱う．この場合粒子が文字通り接触して反射されることはまれで，単に相互作用のため進路が曲げられるにとどまることが多いが，これらを総称して〈衝突〉という．宇宙のはるか遠方から，気紛れに太陽系に近づいた彗星が，太陽の引力によって双曲線に沿って曲げられる場合なども，この定義によれば衝突と呼ばれることになる．量子力学で取扱う粒子は元来そのものの大きさがはっきり定義できないから，どの範囲まで近づいたら接触というかも明らかでない．従って衝突の意味も広義に解釈する必要がある．このような場合には粒子像によるよりはむしろ波動像によって，遠距離から伝わってくる平面波が原子によって散乱されると考えた方が適当である．よって衝突の問題をこの見地から考察してみよう．

波頭を一直線にして寄せてくる波が，水の中に立った杭に当たったとき，杭を中心として散乱波を生ずることは日常見慣れた現象である．杭の直径

a が波長 λ に比べてずっと小さい：$a \ll \lambda$ であれば，杭の存在を無視したように，波はほとんど変化なくそのまま突き抜ける．ところが $a \sim \lambda$ であれば，当たった波は著しく乱され，杭を中心として新しく波を生ずる．さらに $a \gg \lambda$ の場合，極端の例として光が棒に当たったようなときには，背後には波がほとんど伝わらず，‘影’を生ずる．電子が原子に衝突する場合などでも電子波の波長，すなわち電子の速度によって散乱の様子が著しく変わってくる．衝突に関して問題となるのは粒子の最初の速度を与えて，その散乱の確率を求めることである．事柄をはっきりさせるため，以下粒子が原子に衝突する場合につき考えよう．

粒子が無限の遠方から速度 v で原子に近づくとすれば，その状態は $m\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}$ として，平面波

$$e^{i\mathbf{kr}} \tag{14.1}$$

で表わされる．この際の規格化は，単位体積に1個の粒子が在ることになっている（3参照）．これを〈単位の流れ〉，すなわち単位時間に進行方向に垂直な単位面積を1個の粒子が通るように規格化するには，進行方向に高さ v なる単位底面積の柱の中に粒子が1個あるようにすればよいから，(14.1) を $\sqrt{v}$ で割ればよい．

粒子の進行方向を z 軸にとり，原子の中心 O を極として極座標 r, θ, φ を取れば，原子の球対称性により，散乱の確率は φ に無関係である．そこで流れの強さが N なるとき，すなわち無限遠で進行方向に垂直な単位面積を単位時間に N 個の粒子が通過するような粒子の流れに対し，進行方向と θ なる角をなす方向の立体角 $d\Omega$ の中に単位時間に散乱される粒子の数を

$$NI(\theta)d\Omega \tag{14.2}$$

とすれば，$I(\theta)d\Omega$ は面積の次元を持っているので[1]，これを立体角 $d\Omega$ の中に散乱される〈微分断面積〉と呼ぶ．この呼称は，単位面積あたり N 個の粒子の流れに対し $I(\theta)d\Omega$ の面積を持つ標的（まと）を原子の位置に流れに垂直に置けば，このまとに衝突した粒子が，$d\Omega$ の中に散乱されると考えられることによる．散乱の確率は通常この有効断面積によって表わされる．(14.2) を全立体角につき積分すれば，あらゆる方向に散乱される粒子の総数を得る．これに対する散乱確率

1）立体角は無次元だから，(14.2) は $1/t$ の次元を持つのに対し，N は $1/tl^2$ の次元を持つ．

$$Q=\int I(\theta)\,d\Omega=2\pi\int_0^{\pi}I(\theta)\sin\theta\,d\theta$$

を衝突の〈全断面積〉と呼ぶ．最初の流れが N であれば，NQ だけが違った方向に散乱される．まとになる粒子が ν 個あれば，背後の流れは $\nu(1-Q)N$ となる．

14-2 Born 近似 このような衝突の最も簡単なものとして，まず2個の粒子の衝突を考えよう．この場合には，13 に記したように，重心運動を分離すれば，一方の粒子2の他方の粒子1に対する相対運動を定めるには，単に第二の粒子の質量を

$$m=\frac{m_2}{1+m_2/m_1}$$

で置き換えればよいから，相互作用のポテンシャル $U(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)=U(\mathbf{r})$ なる力場における一体問題と考えることができる．従ってその定常状態は Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+U\psi=E\psi \tag{14.3}$$

から定まる．前に取扱った多くの問題と違う所は，エネルギーの値 E があらかじめ与えられていることである．というのは，$|\mathbf{r}|\to\infty$ に対しては $U(\mathbf{r})$ は0になる．従って，$|\mathbf{r}|$ が大きい所では，(14.3) は

$$\Delta\psi+k^2\psi=0,\qquad k=\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}=\frac{mv}{\hbar} \tag{14.4}$$

となり，粒子の近接速度 $\mathbf{v}$ が与えられていれば，E の値は前以って知れる．$\mathbf{v}$，すなわち粒子の流れの向きを $+z$ 方向にとれば，

$$e^{ikz} \tag{14.5}$$

が (14.4) の解で，これが前に言った無限遠から打ち寄せる入射波を表わす．よって $|\mathbf{r}|\to\infty$ で (14.5) になるような (14.3) の解 ψ を求めれば，$|\psi|^2$ から各点における粒子の存在の確率が定まり，散乱の問題が解けたわけである．(14.3) の解を

$$\psi=e^{ikz}+\chi \tag{14.6}$$

の形にかけば，χ は散乱波を表わす．これは中心 O から外へ向けて拡がっていく波で，e^{ikr} の因子を持つ．その $r\to\infty$ の漸近形

$$\frac{f(\theta)}{r}e^{ikr} \tag{14.7}$$

を求めれば，散乱された粒子が O を中心とする半径 r の球面上の面積素 $dS=r^2d\Omega$（$r\to\infty$ における）を通過する確率

$$|f(\theta)|^2 d\Omega \tag{14.8}$$

が知れる．よって我々の問題は χ の $r\to\infty$ に対する漸近形を求めることである．(14.3) は

$$\Delta\psi+k^2\psi=\frac{2m}{\hbar^2}U\psi \tag{14.9}$$

と書き直される．この方程式の解は次のようにして求められる．

微分方程式

$$\Delta\psi+k^2\psi=F(x, y, z) \tag{14.10}$$

の解は，

$$\psi=-\frac{1}{4\pi}\int\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}F(\mathbf{r}')\,dV' \tag{14.11}$$

で与えられることが示される．これはいわゆる〈Green の定理〉によるもので，$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=-e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}/4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ は〈Green 関数〉といわれるものである．この証明は長くなるから省略するが，次のことから類推して頂きたい．

密度 $\rho(\mathbf{r})$ で与えられるような電気の空間分布があるとき，ポテンシャル φ は，次の Poisson の方程式を満足する[1]．

$$\Delta\varphi=-4\pi\rho. \tag{14.12}$$

然るに $\mathbf{r}'$ における体積素 dV' の中に在る電荷 $\rho(\mathbf{r}')\,dV'$ が点 $\mathbf{r}$ において生ずる Coulomb ポテンシャルは $\rho(\mathbf{r}')\,dV'/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ であるから，全電荷によるポテンシャルは

$$\varphi=\int\frac{\rho(\mathbf{r}')\,dV'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \tag{14.13}$$

で与えられる．従って，$-4\pi\rho=F$ と置けば，

$$\Delta\varphi=F(x, y, z) \tag{14.14}$$

の解が

$$\varphi=-\frac{1}{4\pi}\int\frac{F(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV' \tag{14.15}$$

で与えられることがわかる．$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')=-1/(4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$ がこの場合の Green 関数である．これは $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=R\to 0$ で $1/R$ 程度の特異性を持っ

1) (15.7) において $\mathbf{E}=-\mathrm{grad}\,\varphi$ と置けば得られる．以下の電気ポテンシャルについても IV を参照されたい．

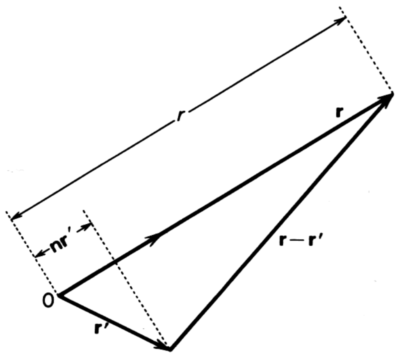
た $\Delta\varphi=0$ の基本解で，$\mathbf{r}'$ を含む任意の閉曲面における法線方向の導関数の積分が1という性質を持つ：$\int\frac{\partial G}{\partial n}dS=1$. これはすなわち $\mathbf{r}'$ における $-1/4\pi$ の点電荷によるポテンシャルである．同様に $-e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}/4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ は $|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\to 0$ で G と同様の特異性を持つ $\Delta\psi+k^2\psi=0$ の基本解である．このようにして，ポテンシャル方程式 (14.14) に対する (14.15) に相当して，波動方程式 (14.10) に対し (14.11) が成り立つことが推測されよう．(14.15) は (14.14) の一つの特殊な解で，その一般解は (14.15) に $\Delta\psi=0$ の解を加えたものである．同様 (14.10) の一般解は (14.11) に $\Delta\psi+k^2\psi=0$ の解を加えることにより得られる．我々の場合には $|\mathbf{r}|\to\infty$ に対する条件から，

$$\psi(\mathbf{r})=e^{ikz}-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,dV' \qquad (14.16)$$

であることが知られる．右辺の第二項が散乱波 χ を表わす．

$|\mathbf{r}|=r$ が十分大きいとすれば，14-1 図から明らかなように，$\mathbf{n}$ を $\mathbf{r}$ 方向の単位ベクトルとして，

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\sim r-\mathbf{n}\mathbf{r}' \qquad (14.17)$$



14-1 図

である．よって $1/r$ の程度迄を考慮すれば，分母は r で置き換えられて，散乱波の漸近形は

$$\chi\sim-\frac{e^{ikr}}{r}\frac{m}{2\pi\hbar^2}\cdot\int e^{-ik\mathbf{n}\mathbf{r}'}U(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,dV' \qquad (14.18)$$

となる．

このようにして散乱の問題の厳密解が求められたようであるが，実は (14.16), (14.18) は積分記号の中に未知関数 ψ を含んでいるから，微分方程式 (14.9) を積分方程式に書き直したに過ぎない．これから実際に ψ を求めるには次のような逐次近似計算によるのが普通である．摂動論の場合と同じように相互作用 U を小さいものと仮定してこれを省略すれば，零次近似として入射波 $\psi=e^{ikz}$ を得る．これを (14.18) の右辺の積分記号の中に代入して，第一近似解が得られ，これから，(14.7) により，

$$f(\theta)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int\exp\left[ik(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'\right]U(\mathbf{r}')\,dV' \qquad (14.19)$$

が求められる．ただし $\mathbf{n}_0$ は z 方向の単位ベクトルである：$z'=\mathbf{n}_0\mathbf{r}'$．ベクトル $\mathbf{n}_0-\mathbf{n}$ を軸として極座標 r', α, β をとれば，

$$(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})\mathbf{r}'=|\mathbf{n}_0-\mathbf{n}|r'\cos\alpha,$$
$$dV'=r'^2\sin\alpha\, dr'd\alpha\, d\beta$$

であるから，散乱ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ が球対称のときには，

$$K=k|\mathbf{n}_0-\mathbf{n}|=2k\sin(\theta/2) \tag{14.20}$$

とすれば，

$$f(\theta)=-\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int_0^{2\pi}d\beta\int_0^{\pi}\sin\alpha\, d\alpha\int_0^{\infty}r'^2dr'e^{iKr'\cos\alpha}U(r')$$

となる．右辺の α, β についての積分を行なえば，

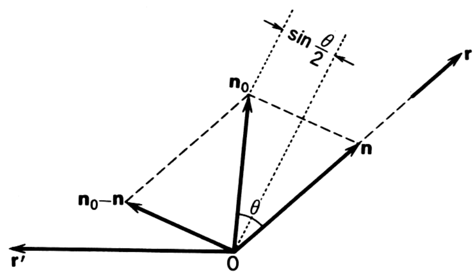
$$f(\theta)=\frac{m}{\hbar^2}\int_0^{\infty}\left[\frac{e^{iKr'\cos\alpha}}{iKr'}\right]_0^{\pi}U(r')r'^2dr',$$

あるいは，積分変数 r' の肩符を除いて，

$$f(\theta)=-\frac{2m}{\hbar^2}\int_0^{\infty}\frac{\sin(Kr)}{Kr}U(r)r^2dr \tag{14.21}$$

を得る．(14.20) を参照して，これから進行方向と θ なる角をなす方向の立体角 $d\Omega$ の中への散乱の断面積 $|f(\theta)|^2d\Omega$ が求められる．

ここに行なった近似法は Born の考案 (1926) になるもので，〈Born 近似〉と称せられ，比較的速い粒子の衝突の問題に対して使用される．



14-2 図

一例としてこの近似を e_1, e_2 の電荷を持った二つの粒子の衝突問題に適用してみよう．この場合には $U(r)=e_1e_2/r$ であるから，

$$f(\theta)=-\frac{2me_1e_2}{\hbar^2K}\int_0^{\infty}\sin(Kr)dr$$

となり，そのままでは積分が発散してしまう．これを避けるため，被積分項に‘収束因子’$e^{-\alpha r}$ $(\alpha>0)$ をつけて置いて $\alpha\to 0$ の極限をとることにとすれば，

$$\int_0^{\infty}e^{-\alpha r}\sin(Kr)dr=\frac{K}{K^2+\alpha^2}\to\frac{1}{K}$$

であるから，

$$f(\theta)=-\frac{2me_1e_2}{\hbar^2K^2}$$

が得られる．ここに

$$K^2=4k^2\sin^2\frac{\theta}{2}=\frac{4m^2v^2}{\hbar^2}\sin^2\frac{\theta}{2}$$

である．これから進行方向と θ の角をなす立体角 $d\Omega$ の中への散乱断面積として，

$$|f(\theta)|^2\,d\Omega=\left(\frac{e_1e_2}{2mv^2}\right)^2\frac{d\Omega}{\sin^4(\theta/2)} \qquad (14.22)$$

なる〈Rutherford の散乱式〉を得る．この式は Rutherford が α 粒子の原子核による散乱の実験に対比するため古典力学的に導いたもので，原子核が Ze なる陽電荷を持つ粒子であることをはじめて実証した著名な式である (1911)．我々の導き出し方は近似的で，かつ積分の計算などに細工をしているが，$U=e_1e_2/r$ の場合には (14.3) を厳密に解くことができて，この式が衝突粒子の速度に無関係に正確に成り立つことが証明される．

(14.22) を $d\Omega=\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ につき積分して衝突の全断面積を求めれば ∞ になる．これはクーロン場 e_1e_2/r が $r\to\infty$ に対して比較的ゆっくり減少する，いわゆる長距離力の場であるためで，古典力学的に言えば，中心から十分遠くを通過する粒子も作用を受けてわずかながら軌道が曲げられることにあたる．実際問題では裸の核による散乱ということはめったにないし，またイオンのようなものでもただ1個だけ存在して無限遠までクーロン場がそのままに続いていることはないから，これは問題にならない．

14-3　原子による散乱　次に粒子系に対する衝突の例として，原子による電子の散乱の問題に移ろう．この場合には **13** にも記したように，原子核は静止しているとして十分よい近似であるから，原子と衝突電子とを一まとめに考えたときのハミルトニアンは

$$H=H_a-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta+U \qquad (14.23)$$

となる．ただし H_a は原子のハミルトニアン，第二項は衝突電子の運動エネルギー，U は原子と衝突電子の静電相互作用のエネルギーである[1)]．原子のエネルギー E_s に対する状態関数 Ψ_s は

$$H_a\Psi_s=E_s\Psi_s, \qquad (\Psi_m,\Psi_n)=\delta_{mn} \qquad (14.24)$$

1)　これ以外の小さい相互作用は全部省略する．

を満足する．ただし Ψ_s の自変数は原子に属する軌道電子の座標 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$ で，これらを一括して $\mathbf{r}_a$ と記すことにしよう．そこで衝突電子の座標を $\mathbf{r}$ として，全系の状態関数 $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_a)$ を $\Psi_l(\mathbf{r}_a)$ で展開したものを

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_a)=\sum_l \phi_l(\mathbf{r})\Psi_l(\mathbf{r}_a) \tag{14.25}$$

とすれば，Schrödinger 方程式 $H\Psi=E\Psi$ は

$$\sum_l\left\{\phi_l H_a\Psi_l+\Psi_l\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi_l\right)+U\phi_l\Psi_l\right\}$$
$$=E\sum_l \phi_l\Psi_l$$

となる．ただし E は原子と衝突電子とをあわせた全系のエネルギーの値で，衝突前の原子のエネルギー E_n と，衝突電子の無限遠での入射エネルギー $T_0=\frac{1}{2}mv_0^2$ との和に等しい：$E=E_n+T_0$. この両辺に $\overline{\Psi}_s(\mathbf{r}_a)$ を掛けて $dV_a=dV_1dV_2\cdots dV_N$ につき積分すれば，(14.24) により，$\phi_s(\mathbf{r})$ の満足する微分方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\phi_s+\sum_l \phi_l\int\overline{\Psi}_s U\Psi_l\, dV_a=(E-E_s)\phi_s \tag{14.26}$$

が得られる．これは

$$k_s^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_s) \tag{14.27}$$

と置けば

$$\Delta\phi_s+k_s^2\phi_s=\frac{2m}{\hbar^2}\sum_m \phi_m(\Psi_s, U\Psi_m) \tag{14.28}$$

と書かれる．衝突の起る前に原子が状態 n にあったとすれば

$$\phi_n=e^{ikz},\quad \phi_m=0. \qquad (m\neq n)$$

これを第一近似として (14.28) の右辺に代入すれば (Born 近似),

$$\Delta\phi_s+k_s^2\phi_s=\frac{2m}{\hbar^2}e^{ikz}(\Psi_s, U\Psi_n) \tag{14.29}$$

となる．

$s=n$ に対しては，

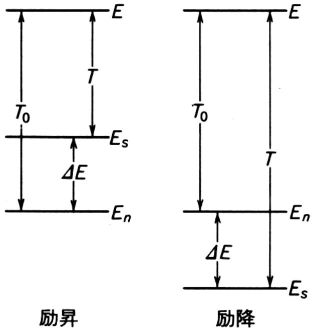
$$k_n^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_n)=\frac{2m}{\hbar^2}T_0=k^2$$

で，衝突後も電子のエネルギーが変わらない弾性衝突である．これに対して，$s\neq n$ であれば，

$$k_s^2=\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_s)=\frac{2m}{\hbar^2}(T_0-\varDelta E) \tag{14.30}$$

$(\Delta E = E_s - E_n)$

で $\Delta E > 0$ であれば，電子は ΔE だけのエネルギーを失って原子を状態 n から s へ励起する．$\Delta E < 0$ であれば，原子がエネルギーを失って電子を加速する．これらをそれぞれ第一種，第二種の衝突，あるいは励昇（excitation），励降（de-excitation）という．



14–3 図

$$W_{sn}(\mathbf{r}) = (\Psi_s, U\Psi_n) \qquad (14.31)$$

と置けば，(14.29) は (14.9) の U の代わりに W_{sn} を入れて，Born 近似を行なったものである．

$$\sum_j \int \frac{\overline{\Psi}_s(\mathbf{r}_a')\Psi_n(\mathbf{r}_a')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}\, dV_a = \sum_j \int \frac{\bar{\varphi}_{js}(\mathbf{r}')\varphi_{jn}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, dV'$$

$$= \int \frac{\rho_{sn}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\, dV',$$

$$\rho_{sn}(\mathbf{r}) = \sum_j \bar{\varphi}_{js}(\mathbf{r})\varphi_{jn}(\mathbf{r})$$

であるから，

$$W_{sn}(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{r}\delta_{sn} + e^2\int \frac{\rho_{sn}(\mathbf{r}')\, dV'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$$

で，$s=n$ に対してはちょうど原子の Hartree 場になっている（(10.8) 参照）．一般に，第２項は，$-e\rho_{sn}(\mathbf{r})$ なる電荷分布による位置エネルギーを表わしている．

$f(\theta)$ は (14.19) から求められる．$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}_a)$ の具体的の形は，Z を原子の原子番号として，

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}_a) = -\frac{Ze^2}{r} + \sum_{j=1}^{N} \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|} \qquad (14.32)$$

であるから，$\Psi(\mathbf{r}_a) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$ なる一体近似を採用すれば第１項は既述の Rutherford 散乱式を与える．第２項を変形するためには，さかのぼって (14.19) 式を用いる．そこに現われる積分は次のようにして求めることができる．

$\varphi = \frac{4\pi}{K^2}e^{i\mathbf{Kr}}$ に対しては

$$\Delta\varphi = -4\pi e^{i\mathbf{Kr}}$$

であるから，(14.12) により，これは $\rho = e^{i\mathbf{Kr}}$ なる空間に分布した電気密

度から生ずるポテンシャルと考えることができる．よって (14.13) により，

$$\varphi(\mathbf{r})=\int\frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV'$$

となり，次の積分公式を得る[1)]：

$$\int\frac{e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}dV'=\frac{4\pi}{K^2}e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}.$$

よって，$\mathbf{K}=k(\mathbf{n}_0-\mathbf{n})$ として，

$$\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}'}dV'\int\frac{\rho_{sn}(r)dV}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}=\frac{4\pi}{K^2}\int e^{i\mathbf{K}\mathbf{r}}\rho_{sn}(r)\,dV.$$

これから先は (14.19) から (14.21) を導いたと同様にして，この積分を

$$\frac{4\pi}{K^2}\cdot 4\pi\int_0^\infty\frac{\sin(Kr)}{Kr}\rho_{sn}(r)r^2dr$$

と書き直すことができる．これを (14.32) の第一項による散乱式と一緒にすれば，

$$\begin{aligned}f_{sn}(\theta)&=\frac{2me^2}{\hbar^2K^2}\Big\{Z\delta_{ns}-F_{sn}(\theta)\Big\}\\&=\frac{e^2}{2mv^2}\Big\{Z\delta_{ns}-F_{sn}(\theta)\Big\}\mathrm{cosec}^2\frac{\theta}{2}\end{aligned}\qquad(14.33)$$

を得る．ここに

$$F_{sn}(\theta)=4\pi\int_0^\infty\rho_{sn}(r)\frac{\sin(Kr)}{Kr}r^2dr\qquad(14.34)$$

は〈原子散乱因子〉といわれる量で，原子によるX線の散乱式にも現れるものである．

これから断面積を求めるのには次のように考えればよい．散乱波の進行方向に単位面積を単位時間に通過する粒子数は $v_s|f_{sn}(\theta,\varphi)|^2/r^2$ に比例し，入射波の方は $v=v_n$ に比例する．v_s, v はまたそれぞれ k_s, k に比例するから，θ 方向に散乱される微分断面積は

$$I_{sn}(\theta)\,d\Omega=\frac{k_s}{k}|f_s(\theta,\varphi)|^2\,d\Omega$$

で与えられる．全断面積はこれを $d\Omega$ につき積分したものである．$s\neq n$ に対しては，これはまた，状態 n の原子に電子が衝突して，状態 s へ励昇

1) この導き方はもちろん厳密でない，実は Rutherford 散乱の部分が発散するからこのように (14.32) の二つの項を別々に処理することがよくないのである．これらを一緒にすれば，中性原子においては $W(\mathbf{r})$ は $|\mathbf{r}|\to\infty$ と共に指数関数的に減少するから積分の収束は問題にならない．

または励降する断面積を与える．

遅い電子の衝突に対しては，Born 近似が不十分である上に，ここでは考えなかった〈交換効果〉をも考える必要がある．このことは古典力学的に言えば，飛んで来た電子が原子に捕えられ，その代わりに軌道電子が1個飛び出す過程にあたる．量子力学的には，衝突電子をも含めて $N+1$ 個の電子についての状態関数の（スピンをも含めての）反対称性を導入することである．なお α 粒子が He 原子に衝突するような問題でも衝突粒子と被衝突粒子の交換に対する対称性を考慮する必要がある．そのほか衝突電子のエネルギーが大であれば，原子所属の電子を飛び出させる，すなわち軌道電子の状態を正の連続エネルギーの状態に移す〈電離〉の確率を生ずる．粒子系どうしの衝突，例えば原子と原子，あるいは分子と分子の衝突の問題は取扱いが一層困難であるが，これらは気体論，化学反応論にも関係し，実際問題として重要性がある．衝突論は，エネルギー準位の解明という問題とはまったく別方向の，量子力学の収めた一つの大きな成果を示しているものである．

演習問題 14

1 摂動の (9.32) 式により散乱断面積を求めよ．（これが Born 近似と一致することは 16，問題 5 でわかる．）

2 ポテンシャル $U(r)$ による散乱の問題で，$\mathbf{k}$ の方向から $\mathbf{k}'$ の方向へ散乱された波の振幅を $f(\mathbf{k}',\mathbf{k})$ とすれば

$$f(-\mathbf{k},\,-\mathbf{k}')=f(\mathbf{k}',\mathbf{k})$$

であることを示せ．

3 散乱の問題において，入射波 $e^{i\mathbf{kr}}$ と，散乱波（漸近的に $(e^{i\mathbf{kr}}/r)f(\theta)$）との干渉を考えずに衝突断面積を求めるのは正しいか？

4 次のポテンシャルによる散乱の全断面積を Born 近似で求めよ．

（i） $U(r)=A>0$ （$0\leq r<a$，A は定数），$U(r)=0$ $(r>a)$，

（ii） $U(r)=-Ae^{-\alpha r}/r$ （湯川ポテンシャル，A,α は定数），

（iii） $U(r)=-Ae^{-\alpha^2r^2}$．

5 Born 近似を用いて反発ポテンシャル $U=A/r^2$ による散乱の微分断面積を求めよ．同じ問題を古典力学で考えよ．Born 近似の適用限界は何か？

6 （i） 水素原子に電子が衝突して，水素原子が 1s から 2s 状態に遷移する確率を求めよ．ただし衝突する電子のはじめの状態および終わりの状態はそれぞれ波数 $\mathbf{k}_0,\mathbf{k}$ の平面波で表わされるものとする．水素原子の波動関数は

$$1s:\ u_{100}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}}2e^{-\frac{r}{a_0}},\quad 2s:\ u_{200}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{\frac{3}{2}}\left(2-\frac{r}{a_0}\right)e^{-\frac{r}{2a_0}}$$

である．また原子内電子と入射電子の交換の可能性は無視する．

（ii） 次にこの遷移確率を用いて，上の電子が散乱されるときの微分断面積を求め，さらにこれを積分して全断面積を求めよ．この場合に衝突のエネルギーが大きいとき，全断面積はいかなる表式になるか？

7* 古典力学で，無限遠で z 軸から距離 b の点を通る粒子は $l=mvb$ の角運動量をもつ．粒子に働く力が，原点Oから r_0 までしかとどかないと，$b>r_0$ ならば，粒子は散乱されない．量子力学的にいえば，$l>mvr_0=kr_0$ の場合は，(6.4) の $E=k^2/2>0$ に対する解 $R_l(r)$ が，$r>r_0$ では非常に小さいことにより示される．従って，低速の粒子に対しては $l=0$ (s 波) だけをとれば十分である．この場合の散乱断面積を求めよ．

ヒント：e^{ikz} の s 成分 ($l=0$ に対する成分) は，$\sin kr/kr$．$R_0(r)$ の $r\to\infty$ の形を $A\sin(kr+\delta)/k$ として，上の二つの差が発散波を表わす条件から $A=e^{i\delta}$ がきまり，これから $f(\theta)=(e^{2i\delta}-1)/2ik$ が求められる．

8 前題で $u(r)=R_0(r)$ を，$r\to\infty$ で $v(r)=\sin(kr+\delta)/\sin\delta$ となるように規格化する．$v(r)$ は (6.4) で $U=0$ とし，$v(0)=1$ とした解である．$k\to 0$ では，$v_0(r)=1-r/a$．一方 $r\to\infty$ で $v_0(r)=1+kr\cot\delta$ となるから，$k\to 0$ で $\tan\delta=-ka$，散乱断面積は，$4\pi a^2$ となる．a を〈scattering length〉という．この値は半径 a の剛体球による散乱断面積に等しいことを示せ．

ヒント：$v_0(r)$ が剛体球に当る粒子の $k\to 0$ に対する状態関数．

9 低エネルギー散乱では，a を前題と同じとして，$k\cot\delta=-1/a+r_0k^2/2$, $r_0=2\int_0^\infty(v_0^2-u_0^2)dr$ が，ポテンシァル $U(r)$ の形に無関係に成立つことを示せ．r_0 を〈effective range〉という．

ヒント：$-u''+V(r)u=k^2u \quad (V(r)=2mU(r)/\hbar^2)$, $\dfrac{d}{dr}(uu_0'-u_0u')=k^2uu_0$, 同様の式が $V(r)=0$ とした v, v_0 につき成立つ．この二つの差を0から∞まで積分して，$u(0)=0$, $v(0)=1$; $v'(0)=k\cot\delta$, $v_0'(0)=-1/a$ を用いよ．

10 $U(r)=-D$ $(r<a)$, $=0$ $(r>a)$ に対し，s 波の散乱断面積を求めよ．この場合，問題 8,9 の a, r_0 はいくらになるか？

IV 輻射論

15 電磁場の基礎方程式

15-1 Gauss の法則 物質粒子の量子力学が古典力学の Hamilton の正準方程式を基礎にしているように，電磁場の量子力学的理論は古典電磁気学の Maxwell の方程式に基を置いているから，まずこれについて略説することにしよう[1].

電場の状態を記述するには，その各点に単位点電荷を置いたとき，これに作用する力として定義される〈電場の強さ〉(あるいは略して単に〈電場〉) $\mathbf{E}$ が用いられる．ベクトル $\mathbf{E}$ は，一般に空間の点の位置 x, y, z および時間 t の関数である．

電場の各点において，接線が $\mathbf{E}$ の方向と一致するように引いた曲線 C を〈電気力線〉と呼ぶ．特殊な点を除けば，$\mathbf{E}$ は空間の各点で連続かつ一義的に定まるから，電気力線は中途で切れたり，または交わったりすることがない連続曲線である．この点で流体の流れの曲線，すなわち〈流線〉と類似の性質を持っているので，電場の様子を考えるのに流体の流れからの類推をかりるのが便利なことがしばしばある．

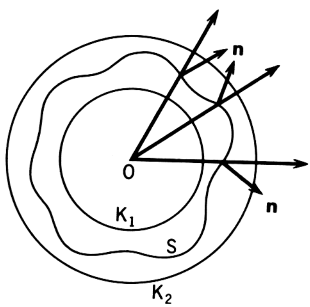
もっとも簡単な電場は，原点 O における点電荷 e によるものである．この場合には，原点から r の距離にある点電荷 e' には ee'/r^2 に比例する力が働く (Coulomb の法則)．電荷の単位をこの比例定数が 1 になるようにとれば (静電単位)，点電荷 e による電場は動径方向に e/r^2 である．よって原点を中心とする半径 r の球面 K の上での $E=|\mathbf{E}|$ の積分は，球面の面積素が $dS=r^2d\Omega$ であるから，

1) ここに述べるのはそのごく荒筋に過ぎない．詳細は電磁気学の成書，例えば本シリーズ，平川浩正：電磁気学，を見て頂きたい．

$$\int_K E\,dS = 4\pi e \tag{15.1}$$

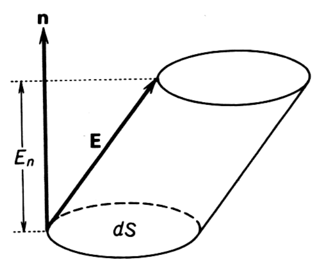
となり，球面の半径に無関係である．ただし $d\Omega$ は原点 O と dS の周を結ぶ直線の生ずる錐面が，O を中心とする単位球（半径 1 の球）上に切りとる面積，すなわち立体角の素片で，これを球面全体に積分したものは 4π である：$\int d\Omega=4\pi$. dS の位置を極座標 r, θ, φ で示せば，$d\Omega=\sin\theta\, d\theta\, d\varphi$ である．

E を流体の速度と考えれば，(15.1) の左辺の積分は，単位時間に球面 K を通して流れ出す流体の量（体積，あるいは水のように密度が 1 であれば質量）に等しいので，これを K を通る流量と呼ぶ．点電荷の存在は，ちょうど原点に水の湧き口があって，そこからあらゆる方向に水が流れ出している様子に似ている．流量の大小は湧出量の大さの目安を与える．湧量が一定であるとき，これを中心とする球面を通る流量が，球の半径に無関係であることは，任意の二つの同心球の間で密度が一定であることを意味するから，ここに類推に用いた流体は〈縮まない流体〉である（水のような液体がこれに近い）．



15-1 図

原点Oを中心とする任意の球面に対する流量が一定であることから，〈O を囲む任意の閉曲面 S を通しての流量が一定である〉ことが知れる (15-1 図)．ただし任意の曲面に対しては，流れの方向が必ずしもその法線の方向 **n** とは一致しないから，これを表わす式も多少変わって来る．すなわち S の上の微小面積 dS において，水が **n** と斜に 15-2 図のように **E** の方向に流れるとすれば，単位時間に dS を通過する水の量は dS を底とし，**E** を母線とする斜柱の体積に等しい．これは **E** の **n** の方向への成分 E_n を用いれば，底面積×高さの公式により，$E_n dS$ と書かれるから，曲面 S を通っての全体の流量は



15-2 図

$$\int_S E_n dS \tag{15.2}$$

で表わされる．ただし閉曲面に対しては法線 $\mathbf{n}$ の向きはいつも外向きにとることにする．従って（15.2）は〈流出量に対して正，流入量に対して負〉となる．

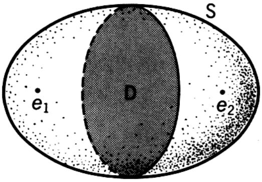
（15.2）を用いれば，（15.1）は一般に

$$\int_S E_n dS = 4\pi e \tag{15.3}$$

となる．すなわち，〈点電荷 e を囲む任意の閉曲面 S を通る流量は一定値 $4\pi e$ に等しい〉．この関係によれば，〈電荷をこれを囲む閉曲面を通しての流量により定義することができる〉．

特に〈閉曲面 S の中に電荷を含まないときには，これを通しての流量は 0 である〉．すなわち閉曲面の中に湧き口がなければ，一方から流れ込むと同量の水が他方から外へ流れ出す．

2 個の点電荷 e_1, e_2 がある場合に，この両者を内に含む閉曲面 S を通しての流量は，$4\pi(e_1+e_2)$ である．というのは，閉曲面 S の中に隔壁 D を作って e_1 と e_2 とを分離すれば，このようにして分けられた二つの閉曲面 S_1, S_2 に対しては（15-3 図参照），



15-3 図

$$\int_{S_1} E_n dS = 4\pi e_1,$$

$$\int_{S_2} E_n dS = 4\pi e_2$$

が成り立つ．この二つを加えれば，隔壁 D に対する積分は，S_1 と S_2 とで外向き法線 $\mathbf{n}$ の向きが逆になるから相殺する，言い換えれば D を通して S_1 から流れ出るだけ S_2 の方へ流れ込むから，加えたものは 0 になり，表面 S に対する積分だけが残って，

$$\int_S E_n dS = 4\pi(e_1+e_2)$$

となるからである．

このことは点電荷が何個あっても同様で，これらを囲む閉曲面 S を通る流量は $4\pi\sum e$ である．特に電荷が空間に連続的に分布して，その単位体

積あたりの値，すなわち〈電荷密度が〉ρ であるとすれば，微小体積 dV には ρdV だけの電荷があるから，閉曲面 S により囲まれる体積を V として，

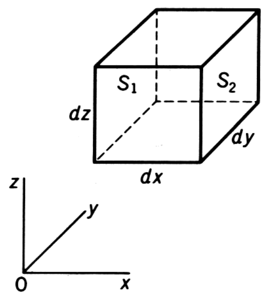
$$\int_S E_n dS = 4\pi \int_V \rho dV. \tag{15.4}$$

この関係は閉曲面の大きさ，形状に無関係に成り立つから，一点 P(x, y, z) を含む微小体積 dV につき適用すれば，

$$\int_S E_n dS = 4\pi\rho dV \tag{15.5}$$

を得る．この式の左辺を DdV の形に表わせば，D は連続的に分布された湧源につき，湧き出す流体の量を単位体積あたりに，表わしたもので，湧源の強さを示す．

D の表式を求めるために，一辺の長さが，dx, dy, dz なる座標軸に平行な直線を稜とする直六面体につき（15.5）を適用する（15-4 図）．まず x および $x+dx$ における x 軸に垂直な二面 S_1, S_2 を通しての流量を求めると，S_1 における外向き法線は $-x$ 方向であるから $E_n=-E_x$, S_2 においては $+x$ 方向であるから $E_n=E_x$ である．ただし $S_2, x+dx$ における E_x の値は，S_1, x におけるものとは，$\dfrac{\partial E_x}{\partial x}dx$ だけの差がある．よって問題とする二面を通しての流量は，差引き



15-4 図

$$\frac{\partial E_x}{\partial x}dx\cdot dydz = \frac{\partial E_x}{\partial x}dV$$

となる．y 軸，z 軸に垂直な平面についても同様の取扱いをすれば，結局 dV を囲む 6 面を通る流量として，

$$\left(\frac{\partial E_x}{\partial x}+\frac{\partial E_y}{\partial y}+\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)dV$$

を得る．このようにして D の表式が求められた．これをベクトル $\mathbf{E}$ の〈発散〉(divergence) と称し，div $\mathbf{E}$ と記す：

$$\operatorname{div}\mathbf{E} = \frac{\partial E_x}{\partial x}+\frac{\partial E_y}{\partial y}+\frac{\partial E_z}{\partial z}. \tag{15.6}$$

従って (15.5) は

$$\mathrm{div}\,\mathbf{E}=4\pi\rho \tag{15.7}$$

と書かれる. (15.4) または (15.7) を Gauss の法則と呼ぶ. 特に真空, すなわち電荷のない空間の部分では

$$\mathrm{div}\,\mathbf{E}=0 \tag{15.8}$$

である.

有限の大きさの体積 V は, これを適当に細分することにより微小体積の集まりとすることができて, その各々について (15.5) が成り立つ. ところがこれらの微小体積の表面を通しての流量の和は, 15-3 図におけると同様, V を囲む表面 S に対するものを除き互いに相殺するから,

$$\int_{\mathrm{S}} E_n\,dS=\int_{\mathrm{V}} \mathrm{div}\,\mathbf{E}\,dV \tag{15.9}$$

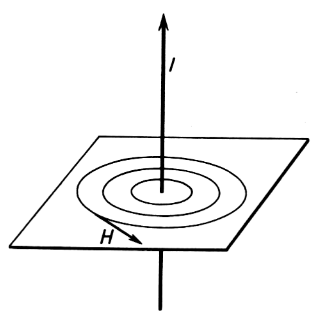
が任意の体積 V につき成り立つ. ただし S は V を囲む閉曲面, 添字 n はその外向き法線の方向への成分を示す. (15.9) を〈Gauss の定理〉と称する.

磁気についても, 点磁荷の間には Coulomb の法則が成り立つから, 磁場の強さ $\mathbf{H}$ について $\mathbf{E}$ とまったく同様の考察をなすことができる. ただ違う所は, 磁気においては正負の磁荷, すなわち磁石の南極と北極とは決して分離できない. 磁石をどのように細分しても常に正負の同じ強さの磁荷が対をなしている. 従っていつも

$$\mathrm{div}\,\mathbf{H}=0 \tag{15.10}$$

であることである.

15-2 Ampère の法則　次に電場と磁場との相互作用の問題に移る. 電荷の流れ, すなわち電流の周囲には周知のように磁場を生ずる. 一定値の直線状定常電流 I の場合には, これに垂直な平面内に, 電流が平面を貫く点Oを中心とした同心円 K を磁力線とする環状の磁場 $\mathbf{H}$ を生ずる. この磁場の強さは, 電流の強さに正比例し, O からの距離に反比例する: $H=AI/r$.



15-5 図

磁場と電流の向きに関しては，電流の向きに右ネジを進めるように回す向きが磁場の向きを与える（15-5 図）．磁力線 K に沿っての H の積分は

$$\int_{\mathrm{K}} H ds = AI\int_0^{2\pi}\frac{1}{r}r\,d\theta = 2\pi AI$$

となり．同心円の半径の大きさに関係なく一定である，よって，（15.3）の関係から電荷 e が電場の大きさ E により定まるのと同様，

$$4\pi I = \int_{\mathrm{K}} H ds \qquad (15.11)$$

の関係から H により電流 I の単位を定めることができる（電磁単位）．**H** を流体の流速と考えれば，15-5 図は流体が直線 I の周りに回転している運動にあたり，電流はちょうど渦糸に相当する．この場合（15.11）の右辺の積分を〈循環〉と呼ぶ．循環の大小は中心線における渦の強さの目安になることは，流量が湧源の強さを示すのと同様である．循環はまた，純粋力学的の問題で，力場 **H** において質点を円周に沿って一周りしたときに力 **H** のなす仕事とも解釈できる．

点電荷の場合，流量がこれを囲む任意の閉曲面について一定であったのと同様，電流の場合にも，これを囲む任意の閉曲線C（一般に空間曲線）に沿っての循環の値は一定である．ただしその際には，上記の仕事との類推から明らかなように，循環を

$$\int_{\mathrm{C}} H_s ds \qquad (15.12)$$

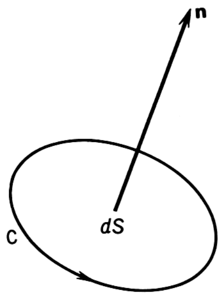
と定義しなければならない，ここに H_s は磁場 **H** の曲線 C への〈接線成分〉である．これは前に流量の一般の定義で法線成分 E_n を用いたのに相当している．また C が何本かの電流を内に抱くときには，循環の値は $4\pi\sum I$ となる．証明は電荷の場合と同様に C を一本ずつの電流を抱くようにつないで，その一つ一つにつき前記の定理を適用すればよい．

電流が面積 S の上に電流密度 **i** をもって分布しているときには，微小面積 dS を流れる量は $i_n dS$ である．よって微小面積 dS とこれを囲む曲線 C に対して，

$$4\pi i_n dS = \int_{\mathrm{C}} H_s ds \qquad (15.13)$$

が成り立つ．ただし法線 **n** と C を周わる向きは 15-6 図のような関係に

あるものとする．この右辺の積分を $R_n dS$ の形に表わせば，ベクトル $\mathbf{R}$ は単位面積当たりの渦の強さを表わすもので，これを $\mathbf{H}$ の〈回転 rotation〉といい，$\mathrm{rot}\,\mathbf{H}$ と記す[1]．

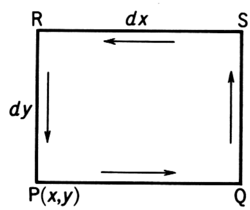


15–6 図

$\mathrm{rot}\,\mathbf{H}$ の表式を求めるため，$\mathrm{P}(x, y, z)$ における xy 面に平行な平面内に，座標軸に平行な dx, dy なる長さの辺を有する長方形につき考える．

15–7 図において，PQSR に沿っての循環は

$$H_x dx+\left(H_y+\frac{\partial H_y}{\partial x}dx\right)dy-\left(H_x+\frac{\partial H_x}{\partial y}dy\right)dx-H_y dy=\left(\frac{\partial H_y}{\partial x}-\frac{\partial H_x}{\partial y}\right)dxdy.$$



15–7 図

これがこの長方形を通る $\mathbf{R}$ の流量で，向きを考慮に入れてちょうど $R_z dxdy$ に等しい．同様にして x, y, z を循環的に交換することにより $\mathbf{R}$ の他の成分が求められる．すなわち $\mathrm{rot}\,\mathbf{H}$ は

$$(\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_x=\frac{\partial H_z}{\partial y}-\frac{\partial H_y}{\partial z},\qquad (\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_y=\frac{\partial H_x}{\partial z}-\frac{\partial H_z}{\partial x},$$
$$(\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_z=\frac{\partial H_y}{\partial x}-\frac{\partial H_x}{\partial y}\tag{15.14}$$

を成分とするベクトルである．

(15.13) により，$4\pi i_n=(\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_n$ の関係が閉曲線 C を周とする曲面 S のとり方に無関係に成り立つことから，

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{H}=4\pi\mathbf{i}\tag{15.15}$$

が一点 P における磁場 $\mathbf{H}$ と電流密度 $\mathbf{i}$ との関係を与えることがわかる．(15.11) 又は (15.15) を Ampère の法則と呼ぶ．

上に微小面積につき証明した

$$(\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_n dS=\int_{\mathrm{C}} H_s ds$$

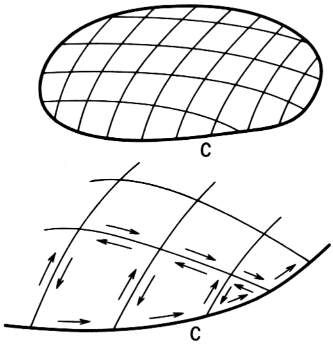
の関係は，有限の大きさの曲線 C およびこれを周とする曲面 S の場合に

1)　英米流の書物には curl $\mathbf{H}$ と記されているものが多い．

容易に書き直される．それにはSを 15-8 図のような網目に分け，これらについて上の式を加え合わせれば，Cを除く網目の曲線に沿っては，積分が往復で相殺し，

$$\int_C H_s ds = \int_S (\mathrm{rot}\,\mathbf{H})_n dS \quad (15.\dot{1}6)$$

を得る．これを〈Stokes の定理〉と呼ぶ[1]．



15-8 図

以上は電流密度 $\mathbf{i}$ が時間的に一定な，いわゆる定常電流の場合であるが，電流密度が時間的に変化する場合には（15.15）はそのままでは成り立たなくなる．Maxwell はこれに対して媒質中を流れる〈変位電流〉という巧妙な考えを導入して，これを修正することに成功した．しかしこの考えは今日の真空の観念とは，やや融合し難い点があるので，ここでは次のような形式論的な考え方で満足しよう．

〈任意のベクトルの回転の発散は恒等的に0である〉:

$$\mathrm{div}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{A}=0. \quad (15.17)$$

［証明］ 定義により，

---

1) このことから，$\mathrm{rot}\,\mathbf{F}=0$ であれば，

$$\int_C F_s ds=0$$

なることが知れる．$F_s ds$ は質点の ds だけ変位に対し力 $\mathbf{F}$ のなす仕事であるから，この式は，質点が任意の曲線 C に沿って一周したとき，これに働く力のなす仕事が0であることを意味する．すなわち保存力に対する条件にほかならない．

力 $\mathbf{F}$ の x, y, z 成分を X, Y, Z とすれば，これはまた $Xdx+Ydy+Zdz$ が x, y, z の関数 $-U$ の完全微分 $-dU$ であるための条件である．従ってこの場合には，

$$X=-\frac{\partial U}{\partial x}, \quad Y=-\frac{\partial U}{\partial y}, \quad Z=-\frac{\partial U}{\partial z}$$

となり，$U(x, y, z)$ は位置エネルギーである．このようにスカラー関数 $\varphi(x, y, z)$ の x, y, z に関する偏微分係数を成分とするベクトルを φ の〈勾配(gradient)〉と呼び，$\mathrm{grad}\,\varphi$ または $\nabla\varphi$, $\partial/\partial\mathbf{r}$ で表わす．すなわち

$$(\mathrm{grad}\,\varphi)_x=\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \quad (\mathrm{grad}\,\varphi)_y=\frac{\partial\varphi}{\partial y}, \quad (\mathrm{grad}\,\varphi)_z=\frac{\partial\varphi}{\partial z},$$

∇ はナブラ（またはデル）と読み，$\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$ を成分とする記号ベクトルである．

$$\operatorname{div}\operatorname{rot}\mathbf{A}=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial A_z}{\partial y}-\frac{\partial A_y}{\partial z}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)$$
$$+\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right).$$

$\dfrac{\partial^2 A_x}{\partial y\partial z}=\dfrac{\partial^2 A_x}{\partial z\partial y}$ 等の関係により，これは0である．

よって rot **H** に等しい量は，その発散が0でなければならない．事実定常電流においては，空間における電荷の分布が一定であるから，任意の閉曲面Sを通る流量は0：

$$\int_{\mathrm{S}} i_n dS=0$$

であるが，これは (15.9) により

$$\operatorname{div}\mathbf{i}=0$$

と書き直される．しかるに電荷密度 ρ が変化する場合には，閉曲面Sで囲まれる体積Vの中の電気量の単位時間内の変化は，Sを通しての流入量に等しくなければならない．ρ は静電単位で計られるから，これを電磁単位で表わすには，両単位の比を c (真空中の光速度) として，

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathrm{V}}\rho\,dV=-\int_{\mathrm{S}} i_n dS=-\int\operatorname{div}\mathbf{i}\;dV$$

で，これから電荷に対する〈連続の方程式〉：

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\rho}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{i}=0$$

を得る．従って $\partial\rho/\partial t\neq 0$ ならば $\operatorname{div}\mathbf{i}\neq 0$ である．ところが (15.7) により $\rho=\operatorname{div}\mathbf{E}/4\pi$ であるから，連続の方程式は

$$\operatorname{div}\left(\frac{1}{4\pi c}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}+\mathbf{i}\right)=0$$

と書かれる．従って (15.15) の非定常状態への拡張としては

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}+4\pi\mathbf{i}=\operatorname{rot}\mathbf{H} \qquad (15.18)$$

をとるのがよさそうに思われる．この方程式は多くの実験，特に電磁波に関する実験により，その正しいことが検証されている．

15-3 Faraday の電磁誘導の法則 **E** と **H** との第二の関係は次の有名な Faraday の〈電磁誘導の法則〉である．〈磁場が時間的に変化するとき，閉じた回路Cに生ずる起電力 e. m. f. はCを通る磁束，すなわち

磁気の流量の減少の割合に等しい〉.

起電力は単位電荷を回路 C に沿って一周させたときの仕事に等しいから，上の法則は

$$\int_C E_s\,ds=-\frac{\partial}{\partial t}\int_S H_n\,dS$$

と書かれる．ただし生ずる起電力の向きと，S への法線 $\mathbf{n}$ の向きとは 15-6 図におけると同一にとる．Stokes の定理（15.16）により左辺を $\int(\mathrm{rot}\,\mathbf{E})_n dS$ と書き直せば，この式は次のように書き直される：

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}=-\mathrm{rot}\,\mathbf{E}. \tag{15.19}$$

ただし因数 $1/c$ は $\mathbf{H}$ を電磁単位で，$\mathbf{E}$ を静電単位で計ることとするため，両辺の単位を揃えるために付けたものである．

15-4 Maxwell-Lorentz の方程式 このようにしてわれわれは電磁場の強さ $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ に対する4個の方程式（15.7），（15.10），（15.18）および（15.19）を得た．これらの基礎方程式を後の参照のためここに一まとめに記して置こう．ただし (15.18) においては電流が電荷の流れであることを考慮し，

$$\mathbf{i}=\frac{1}{c}\rho\mathbf{v}$$

と記すことにする．ここに $1/c$ の因数の付く理由は前と同様である．

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{E}}{\partial t}=\mathrm{rot}\,\mathbf{H}-\frac{4\pi}{c}\rho\mathbf{v},\\&\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial t}=-\mathrm{rot}\,\mathbf{E},\\&\mathrm{div}\,\mathbf{E}=4\pi\rho,\quad \mathrm{div}\,\mathbf{H}=0.\end{aligned}\right\} \tag{15.20}$$

これらを〈Maxwell-Lorentz の方程式〉と称し，電磁理論の基礎となるものである[1]．

---

1) ρ, $\mathbf{v}$ を x, y, z, t の関数として与え，空間の境界条件，時間の初期条件を考えれば，$\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ は最初の二式からきまる．そうすれば，

$$0=\mathrm{div}\ \mathrm{rot}\,\mathbf{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{div}\,\mathbf{H})=0,$$

$$\begin{aligned}0=\mathrm{div}\ \mathrm{rot}\,\mathbf{H}&=\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{div}\,\mathbf{E})+4\pi\mathrm{div}\,\mathbf{i}\\&=\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\mathrm{div}\,\mathbf{E}-4\pi\rho)\qquad\text{（連続の方程式による）}\end{aligned}$$

で，$\mathrm{div}\,\mathbf{H}$, $\mathrm{div}\,\mathbf{E}-4\pi\rho$ は時間につき不変である．よって $t=0$ でこれを0とすれば，任意の時刻につき最後の二式が成り立つから，(15.20) の中で独立な方程式の数は，ちょうど $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ の成分の数6に等しい．

15-5 Poynting ベクトル この方程式の帰結の一つとして，電磁場のエネルギーにつき考察することにしよう．(15.20) の第一式に $c\mathbf{E}$，第二式に $c\mathbf{H}$ を掛けて加えれば，

$$\left(\mathbf{E}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}+\mathbf{H}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}\right)=c(\mathbf{E}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{H}-\mathbf{H}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{E})-4\pi\rho\mathbf{v}\cdot\mathbf{E}.$$

右辺の第一項は，c を除いて，

$$E_x\left(\frac{\partial H_z}{\partial y}-\frac{\partial H_y}{\partial z}\right)+E_y\left(\frac{\partial H_x}{\partial z}-\frac{\partial H_z}{\partial x}\right)+E_z\left(\frac{\partial H_y}{\partial x}-\frac{\partial H_x}{\partial y}\right)$$
$$-\left\{H_x\left(\frac{\partial E_z}{\partial y}-\frac{\partial E_y}{\partial z}\right)+H_y\left(\frac{\partial E_x}{\partial z}-\frac{\partial E_z}{\partial x}\right)+H_z\left(\frac{\partial E_y}{\partial x}-\frac{\partial E_x}{\partial y}\right)\right\}$$
$$=-\left\{\frac{\partial}{\partial x}(E_yH_z-E_zH_y)+\frac{\partial}{\partial y}(E_zH_x-E_xH_z)\right.$$
$$\left.+\frac{\partial}{\partial z}(E_xH_y-E_yH_x)\right\}=-\mathrm{div}\,(\mathbf{E}\times\mathbf{H})$$

であるから，上の式を空間の任意の体積 V につき積分すれば，

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_{\mathrm{V}}\frac{1}{2}(\mathbf{E}^2+\mathbf{H}^2)\,dV$$
$$=-c\int_{\mathrm{S}}(\mathbf{E}\times\mathbf{H})_n\,dS-4\pi\int_{\mathrm{V}}\rho\mathbf{v}\mathbf{E}\,dV.$$

この中最後の項の意味は直ちに知れる．すなわち体積 V の中に一定断面積 q の針金が含まれるとし，電流はその中だけを流れるとすれば，

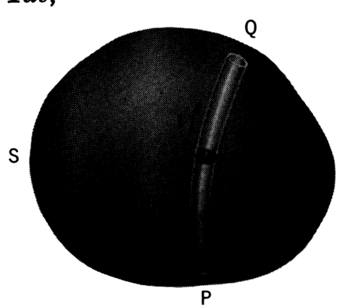
$$\rho\mathbf{v}\,dV=\mathbf{i}q\,ds=\mathbf{I}\,ds,$$

ただし s は針金 C に沿っての長さ，$\mathbf{I}$ は電流を表わす，C に沿ってのベクトルである（15-9 図）．

$$\mathbf{IE}=IE_s$$

であるから，上の積分は

$$I\int E_s\,ds=IA.$$



15-9 図

A は C に沿って単位電荷を P から Q まで動かすときの仕事，すなわち Q, P の電位差である．従って最後の項は単位時間に電流によりこの体積中に生ずる Joule 熱として失われるエネルギー W の 4π 倍に等しい．そこで

$$U=\frac{1}{8\pi}\int(\mathbf{E}^2+\mathbf{H}^2)\,dV \tag{15.21}$$

と置けば

$$\frac{\partial U}{\partial t}+\frac{c}{4\pi}\int_{\mathrm{S}}(\mathbf{E}\times\mathbf{H})_n\,dS=-W \tag{15.22}$$

が電磁場のエネルギーの時間的変化を与える．第一項は体積 V の内に含まれるエネルギーの時間的変化，第二項は表面 S を通って流出するエネルギーを表わすから，U が V の中に含まれる電磁場エネルギーで，ベクトル

$$\mathbf{S}=\frac{c}{4\pi}(\mathbf{E}\times\mathbf{H}) \tag{15.23}$$

が表面を通してのエネルギーの流れの密度（単位時間に単位面積を通る流れ）を表わしていることがわかる．従って空間に分布されている電磁場のエネルギー密度は

$$u=\frac{1}{8\pi}(\mathbf{E}^2+\mathbf{H}^2) \tag{15.24}$$

で，エネルギー流の密度は **S** (15.23) で与えられる．**S** を〈Poynting ベクトル〉と呼ぶ．

1-2 に述べた質量とエネルギーの同等性によれば，**S** なるエネルギーの流れは $\mathbf{S}/c^2$ なる運動量と同等であるから，〈電磁場は

$$\mathbf{G}=\frac{1}{4\pi c}\int(\mathbf{E}\times\mathbf{H})\,dV \tag{15.25}$$

なる運動量を持つ〉ことが結論される．

15-6 スカラー・ポテンシャルとベクトル・ポテンシャル 以上は電磁場の状態量として **E, H** を用いた形式で，物理的意味が明らかな利点があるが，数学的取扱いには，次に述べるようにスカラーおよびベクトル・ポテンシャルを用いた方が便利な場合が少なくない．次にその簡単な説明を与えよう．(15.20) の最後の式 $\mathrm{div}\,\mathbf{H}=0$ は，(15.17) により，

$$\mathbf{H}=\mathrm{rot}\,\mathbf{A} \tag{15.26}$$

と置くことにより，恒等的に満足される．そうすれば (15.20) の第二式は

$$\mathrm{rot}\left(\mathbf{E}+\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}\right)=0$$

となるから，φ を x, y, z, t の任意の関数として，

$$\mathbf{E}+\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}=-\operatorname{grad}\varphi \tag{15.27}$$

となる[1]. これを（15.20）の第一式および第三式に代入すれば，

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}+\frac{1}{c}\operatorname{grad}\frac{\partial \varphi}{\partial t}=-\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{A}+\frac{4\pi}{c}\rho\mathbf{v}, \tag{15.28}$$

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{div}\mathbf{A}+\operatorname{div}\operatorname{grad}\varphi=-4\pi\rho \tag{15.29}$$

を得る.

ところがベクトル $\mathbf{A}$ は，磁場 $\mathbf{H}$ により，（15.26）の関係によって一義的には定まらない．というのは，任意の x, y, z の関数 $\chi(x, y, z)$ に対して，恒等的に

$$\operatorname{rot}\operatorname{grad}\chi=0$$

であるから[2]， $\mathbf{A}$ に任意の関数の勾配を加えても $\mathbf{H}$ には変化がない．ただしその際 $\mathbf{E}$ にも変化を生じないためには， $\mathbf{A}$ を $\mathbf{A}-\operatorname{grad}\chi$ で置き換えると同時に， φ を $\varphi+\frac{1}{c}\frac{\partial \chi}{\partial t}$ で置き換えることが必要である．そこで最初にとった $\mathbf{A}_0, \varphi_0$ に対して，

$$\Delta\chi-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\chi}{\partial t^2}=\operatorname{div}\mathbf{A}_0+\frac{1}{c}\frac{\partial \varphi_0}{\partial t}$$

から χ を定め，

$$\mathbf{A}=\mathbf{A}_0-\operatorname{grad}\chi,\quad \varphi=\varphi_0+\frac{1}{c}\frac{\partial \chi}{\partial t}$$

と置けば， $\varphi, \mathbf{A}$ の間に

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t}+\operatorname{div}\mathbf{A}=0 \tag{15.30}$$

という〈Lorentz の関係〉を得る．この関係を用いれば，（15.28）は

$$\operatorname{rot}\operatorname{rot}\mathbf{A}=\operatorname{grad}\operatorname{div}\mathbf{A}-\Delta\mathbf{A}$$

により[3]，

1) 177 頁，脚注参照.

2) $(\operatorname{rot}\ \operatorname{grad}\chi)_x=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial \chi}{\partial z}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \chi}{\partial y}\right)=0,\ \cdots,\ \cdots$

3) $$\begin{aligned}(\operatorname{rot}\ \operatorname{rot}\mathbf{A})_x&=\frac{\partial}{\partial y}(\operatorname{rot}\mathbf{A})_z-\frac{\partial}{\partial z}(\operatorname{rot}\mathbf{A})_y\\&=\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)-\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\\&=\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial A_x}{\partial x}+\frac{\partial A_y}{\partial y}+\frac{\partial A_z}{\partial z}\right)-\left(\frac{\partial^2 A_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 A_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 A_x}{\partial z^2}\right)\\&=(\operatorname{grad}\ \operatorname{div}\mathbf{A})_x-\Delta A_x,\ \cdots,\ \cdots\end{aligned}$$

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \mathbf{A}}{\partial t^2}-\Delta\mathbf{A}=\frac{4\pi}{c}\rho\mathbf{v}, \tag{15.31}$$

(15.29) は

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2}-\Delta\varphi=4\pi\rho \tag{15.32}$$

と書かれる．電気密度 ρ およびその速度 $\mathbf{v}$ が与えられれば，この二つの方程式から，φ, $\mathbf{A}$ が定まり，電磁場は

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{E}&=-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}-\operatorname{grad}\varphi,\\ \mathbf{H}&=\operatorname{rot}\mathbf{A}\end{aligned}\right\} \tag{15.33}$$

から求められる[1]．φ, $\mathbf{A}$ のことをそれぞれ〈スカラー〉および〈ベクトル・ポテンシャル〉と呼ぶ．静電場 $\mathbf{A}=0$ に対しては φ は電気ポテンシャルあるいは電位と一致し，$\mathbf{E}=-\operatorname{grad}\varphi$, $\Delta=\operatorname{div}\operatorname{grad}$ であるから，(15.32) は (15.7) と同じものになる．前章までの静電ポテンシャル・エネルギーは $U=e\varphi$ である．

演 習 問 題 15

1 電荷 e が，半径 a の球の（a）内部に一様な体積密度で，（b）表面に一様な面積密度で，分布しているとき，球の外部の点における電場の強さ，ポテンシャルを求めよ．

（a），(b) を電子のモデルとして，その質量が静電エネルギーだけから生ずるとすれば，電子半径はいくらになるか？

2 原点に電荷 e があるとき，Gauss の法則によってその作る電場 $\mathbf{E}$ を求めよ．

3 半径 a の円柱導体の中に，一様な電流密度 i の電流があるとき，中心から距離 R の点における磁場の強さを求めよ．

4 z 軸に沿って電流 I が流れているとき，Ampère の法則によって，点 $\mathbf{r}=(x, y, z)$ における磁場を求めよ．

5 静磁場中に点電荷が1個静止している場合につき Poynting ベクトルを求めよ．エネルギーの流れは0ではないが，任意の閉曲面から流出するエネルギーは0であることを示せ．

---

1) $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ の6個の成分の代りに，φ および，$\mathbf{A}$ の3個の成分で足りること，(15.31)，(15.32) が同型の非同次波動方程式であることなどが，ポテンシャルを用いることの数学的取扱いに対する利点である．

16　真空中の電磁場

16-1　真空中の電磁場の基礎方程式　前節の Maxwell-Lorentz の理論を基にして，電磁場の量子力学を論ずるのに，まず物質のない空間における純粋電磁場すなわち輻射場の記述から始める．この問題を無限大の自由空間において取扱うことは，数学的にも困難であるし，結果も一義的に定まらないおそれがあるから，まず有限体積中についてこれを考察し，その結果を体積が無限に増大した極限に持っていく方法をとる．すなわちひとまず量子論の発端であった空洞内の輻射場の問題に逆戻りする．

空洞内の電磁場を表わす状態量として，前節の終りに記したスカラーおよびベクトル・ポテンシャル $\varphi, \mathbf{A}$ を用いることにすれば，電荷のない空間では $\rho=0$ であるから，これらは微分方程式

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}=\Delta\varphi,\quad \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2}=\Delta\mathbf{A}$$

を満足する．よって φ および $\mathbf{A}$ の各成分 A_x, A_y, A_z は波動方程式(2.20)の解である．これから，前節に電磁静電両単位の比として現われた定数 c が電磁現象の伝播速度，あるいは真空中における〈電磁波の速度〉すなわち〈光速度に等しい〉ことが知れる．

実際に測定にかかる量 $\mathbf{E}, \mathbf{H}$ からポテンシャル $\varphi, \mathbf{A}$ を定めるのにはある程度の不定性のあることは前に記した通りであるが，真空中の問題ではこれを利用して，スカラー・ポテンシャル φ を消してしまうことができる．それには

$$\frac{1}{c}\frac{\partial\chi}{\partial t}+\varphi=0$$

の解を求めて，$\mathbf{A}$ の代りに $\mathbf{A}-\operatorname{grad}\chi$ を用いればよい[1]．このようにして，方程式 (15.30)，(15.31)，(15.33) はベクトル・ポテンシャル $\mathbf{A}$ だけにより次の簡単な形に書き表わすことができる：

$$\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\mathbf{A}}{\partial t^2}=\Delta\mathbf{A}, \tag{16.1}$$

---

1)　$\varphi'=\varphi+\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial\chi}{\partial t}$, $\mathbf{A}'=\mathbf{A}-\operatorname{grad}\chi$ が Lorentz の関係（15.30）を満たすためには，χ は $\dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2\chi}{\partial t^2}=\Delta\chi$ を満足しなければならない．従って $\varphi'=0$ となし得るのは，φ が $\dfrac{1}{c^2}\dfrac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}=\Delta\varphi$ を満たす，すなわち $\rho=0$ の場合に限る．

$$\mathrm{div}\,\mathbf{A}=0, \tag{16.2}$$

$$\mathbf{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H}=\mathrm{rot}\,\mathbf{A}. \tag{16.3}$$

16-2 基礎方程式の解 (16.1) は輻射場の状態量 $\mathbf{A}$ の変化を規定する方程式で，量子力学における時間を含んだ Schrödinger の方程式に相当するものである．ただしこれは古典論の範囲の話しであるから，量子現象に特有な定数 h は含まれていない． 古典物理に通じた読者には， むしろ弾性体や，太鼓の胴の中の空気の振動の方程式を引き合いに出した方が適当であろう．(16.2) は状態量に対する付加条件， あるいは古典力学の類推をとれば束縛条件と解釈される．我々の問題は (16.1), (16.2) を満足する x, y, z, t の関数 $\mathbf{A}$ を後の量子力学的取扱いに便利な形に表現することである． それには，**3–7** に述べた定常状態に対する固有関数による展開の方法を用いるのが便利である．そのため (8.4) に相当して，

$$\mathbf{A}=e^{-i\omega t}\mathbf{A}_\omega$$

と置けば，空間座標 x, y, z のみの関数 $\mathbf{A}_\omega$ に対して，微分方程式

$$\Delta\mathbf{A}_\omega+k^2\mathbf{A}_\omega=0 \quad (\,k=\omega/c\,) \tag{16.4}$$

を得る． これは時間を含まない Schrödinger 方程式に当たる． この方程式を適当な境界条件に対して解けば，固有値 k^2 および固有関数 $\mathbf{A}_\omega$ が定まり，これによって空洞の電磁場の固有振動の振動数 ω および振幅 $\mathbf{A}_\omega$ が決まる． **3** の場合と異なるのは一つのスカラー関数 ψ の代りにベクトル関数 $\mathbf{A}_\omega$ が状態関数となり， これを表わすのに 3 個の成分 $A_{\omega x}, A_{\omega y}, A_{\omega z}$ が必要になることである．

そこで $\mathbf{A}$ の満足すべき境界条件を与えることになるが，それにはまず空洞の形を決めなければならない．しかし我々の問題に対しては，これはそうやかましく考える必要はない．というのは，例えば電波に用いる空洞共振器のようなものでは，空洞の形，大きさが決定的な重要性を持つことは御承知の通りであるが，これは空洞の大きさと同程度の波長の電磁波が主要な問題になるからである．ところが空洞内に発振し得るあらゆる波長の固有振動を問題にする場合には，これらの空洞の形状に敏感な固有振動の数は比較的に少なく，ほとんど大部分のものは，空洞の大きさを大きくしていった極限で，共通な形に近づく．このことはもちろん数学的に厳密に証明し得ることであるが，簡単に考えて，例えば光波の波長は 10^{-4} cm 以

下であるから，1 cm³ 程度の大きさの空洞に対しても，一つの面から他の面に至る間に何千という波長が含まれ，面にごく近い所を除いては大体平面波と考えてよいことからも推察されよう．そこで最も簡単に，空洞の形を一辺の長さが L なる立方体としよう．

次にこの立方体の6個の面の上で $\mathbf{A}$ の満足する境界条件に移る．これも実際問題としては空洞壁が完全導体であるか，絶縁体であるかというようなことによって異なるわけであるが，我々の主要な目的は，境界条件によって空洞内の振動の連続ベクトルに対する固有関数の完備系を構成することであるから，この条件も任意のものを取ってきて差支えない．よってこれもなるべく取扱いを簡単にするために，〈$\mathbf{A}_\omega$ およびその空間的導関数が，立方体の相対する面の上で同一の値をとる〉ものとしよう（周期性の境界条件）．そうすれば〈固有関数 $\mathbf{A}$ は x, y, z につき周期 L を持ち〉，ちょうど2の終りに取扱った境界条件（B）に類似したものになる．

（16.1）は，これを x, y, z 成分に分解して，

$$\Delta A_{\omega x}+k^2A_{\omega x}=0,$$
$$\Delta A_{\omega y}+k^2A_{\omega y}=0,$$
$$\Delta A_{\omega z}+k^2A_{\omega z}=0$$

と書けば，そのおのおのは自由粒子の状態変数 ψ の満足する方程式（2.22）

$$\Delta\psi+k^2\psi=0$$

と同形であるから，その解は平面波，

$$\psi=a\exp\left[i(k_xx+k_yy+k_zz)\right]=ae^{i\mathbf{kr}}$$

の形である[1]．ここに a は定数，

$$k^2=k_x{}^2+k_y{}^2+k_z{}^2$$

である．よって微分方程式（16.4）の解は

$$\mathbf{A}_\omega=\mathbf{C}e^{i\mathbf{kr}} \tag{16.5}$$

で与えられる．ただし $\mathbf{C}$ は一定のベクトルを表わす．その成分 C_x, C_y, C_z は実数とする．

次に壁面上における境界条件に移る．$\mathbf{A}_\omega$ が，例えば x につき周期 L を持つこと，

$$\exp\left[i\{k_x(x+L)+k_yy+k_zz\}\right]=\exp\left[i(k_xx+k_yy+k_zz)\right]$$

から，$\exp(ik_xL)=1$，すなわち，n_x を整数として，

$$k_xL=2\pi n_x$$

---

1)　$\exp x=e^x$

でなければならない．y, z に関する周期性についても同様であるから，波数ベクトル $\mathbf{k}$ の x, y, z 成分は

$$\frac{2\pi}{L}n_x,\quad \frac{2\pi}{L}n_y,\quad \frac{2\pi}{L}n_z \qquad (16.6)$$

（n_x, n_y, n_z は整数）

で与えられることがわかる．

16-3　解の縮重と規格直交性　最後に (16.2) の付加条件を考えると，これは $\mathbf{A}_\omega$ の成分に対して

$$\frac{\partial A_{\omega x}}{\partial x}+\frac{\partial A_{\omega y}}{\partial y}+\frac{\partial A_{\omega z}}{\partial z}=0,$$

すなわち

$$C_x k_x + C_y k_y + C_z k_z = \mathbf{Ck} = 0 \qquad (16.7)$$

なることを要求する．これは〈ベクトル $\mathbf{A}_\omega$ が波動ベクトル $\mathbf{k}$ に垂直である〉こと，あるいは電磁波が横波で，$\mathbf{A}_\omega$，従って $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ が進行方向 $\mathbf{k}$ に垂直であることを示す．$\mathbf{k}$ に垂直な平面内に 2 個の独立なベクトルをとり得ることが電磁波に偏りの存在する理由である．従って，〈 1 個の $\mathbf{k}$ で示される状態には 2 個の独立な固有関数が付随する〉．振動数 $\omega=c|\mathbf{k}|$ を与えた場合には，与えられた n に対して $n_x^2+n_y^2+n_z^2=n^2$ を満足する正負の整数の組 (n_x, n_y, n_z) の数だけの縮重（＝同じ振動数をもつ）を持つ．これらの全部の固有関数に適当に番号をつけて，

$$\mathbf{A}_\alpha \qquad (\alpha=1, 2, \cdots\cdots)$$

と記すことにする．〈 α は波動ベクトルおよび偏りの方向を指示する量子数〉である．

これらの固有関数系は

$$\int \bar{\mathbf{A}}_\alpha \mathbf{A}_\beta \, dV = 0 \qquad (\alpha \neq \beta) \qquad (16.8)$$

の意味で直交することは容易に証明される．すなわち (16.6) における α, β に対する整数の組を (n_x, n_y, n_z), $(n_x', n_y'\, n_z')$ とすれば，

$$\bar{\mathbf{A}}_\alpha \mathbf{A}_\beta = \bar{\mathbf{C}}_\alpha \mathbf{C}_\beta \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(n_x'-n_x)x\right]\exp\left[\frac{2\pi i}{L}(n_y'-n_y)y\right] \cdot \exp\left[\frac{2\pi i}{L}(n_z'-n_z)z\right]$$

であるから，　i) (n_x, n_y, n_z) が (n_x', n_y', n_z') と異なれば，

$$\int_0^L \exp\left[\frac{2\pi i}{L}\right]n\xi\, d\xi=0 \qquad (n\text{ は 0 でない整数})$$

の関係により，(16.8) が成立する．ii) $n_x'=n_x,\ n_y'=n_y,\ n_z'=n_z$ に対しては，$\mathbf{C}_\alpha$ と $\mathbf{C}_\beta$ とが直交するから $\bar{\mathbf{C}}_\alpha\mathbf{C}_\beta=0$ で，この場合にも(16.8)が成り立つ．

$\alpha=\beta$ の場合には (16.8) の左辺の積分は

$$\mathbf{C}_\alpha{}^2\int dV=\mathbf{C}_\alpha{}^2 V$$

となる．ただし V は空洞の体積を表わす．この積分の値を，後の便宜のため $4\pi c^2$ となるように $\mathbf{C}_\alpha$ の大きさを定める[1]:

$$\mathbf{C}_\alpha{}^2=\frac{4\pi c^2}{V}. \tag{16.9}$$

そうすれば，この意味で規格化された固有関数は

$$\mathbf{A}_\alpha=\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\,\mathbf{e}_\alpha \exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r}) \tag{16.10}$$

$$(\ \alpha=1,2,\cdots\ )$$

で与えられる．ただし $\mathbf{e}_\alpha$ は偏りの方向を示す単位ベクトルで，この状態 α に対する振動数は $\omega_\alpha=ck_\alpha$ で与えられる．

16-4　規格直交完備系による展開　以上の固有関数系 $\mathbf{A}_\alpha\,(a=1,2,\cdot\cdot)$ は

$$\int \bar{\mathbf{A}}_\alpha\mathbf{A}_\beta\ dV=4\pi c^2\delta_{\alpha\beta} \tag{16.11}$$

なる規格直交系を作り，〈 div $\mathbf{A}=0$ の条件を満たす空洞内の任意のベクトル関数に対して完備系を作る〉(3 参照)．このことは $\exp(2\pi in\xi/L)$ が$(0<\xi<L)$ で完備系を作っていることから，5-j を用いて容易に証明することができる．よって空洞の電磁場の状態を表わすベクトル・ポテルシァル $\mathbf{A}(x,y,z,t)$ は，これらの関数系により，

$$\mathbf{A}=\sum_\alpha q_\alpha(t)\mathbf{A}_\alpha,\qquad q_\alpha(t)=\frac{1}{4\pi c^2}\int \bar{\mathbf{A}}_\alpha\mathbf{A}\,dV \tag{16.12}$$

のように展開される (3 参照)．従って，空洞の輻射場の状態は，無限数列:

$$q_1(t),\ q_2(t),\ \cdots,\ q_\alpha(t),\ \cdots\cdot$$

1)　自然単位 $(c=1)$，有理電磁単位 (電荷 e による電場を $|\mathbf{E}|=e/4\pi r^2$ とする) をとれば，この目障りな因数は 1 になり，通常の規格化と同じになる．

により表わすことができる（8参照）．ただし量子力学における状態関数 ψ と違って，ベクトル・ポテンシャル $\mathbf{A}$ は実ベクトルでなければならない；$\bar{\mathbf{A}}=\mathbf{A}$ であることが必要である．そのためには

$$\mathbf{A}=\sum_{\alpha}(q_{\alpha}\mathbf{A}_{\alpha}+\bar{q}_{\alpha}\bar{\mathbf{A}}_{\alpha}) \tag{16.13}$$

と置けばよい[1]．ただし $\mathbf{A}_{\alpha}=\mathbf{C}_{\alpha}\exp(i\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{r})$ とすれば，その共役複素ベクトルは $\bar{\mathbf{A}}_{\alpha}=\mathbf{C}_{\alpha}\exp(-i\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{r})$ であるから，$\mathbf{A}_{\alpha}$ と $\bar{\mathbf{A}}_{\alpha}$ とでは波動ベクトルの大きさ方向が同じ，向きが反対で，かつ偏りが等しい．(16.13) は展開 (16.12) をこのような $\mathbf{A}_{\alpha}$ の対について加える形に書き直したもので，固有関数の全系を

$$\mathbf{A}_1,\ \bar{\mathbf{A}}_1;\ \mathbf{A}_2,\ \bar{\mathbf{A}}_2;\ \cdots;\ \mathbf{A}_{\alpha},\ \bar{\mathbf{A}}_{\alpha};\ \cdots\cdot$$

というように番号をつけ，対をなすものの展開係数を共役複素数にとったことに当たる．

展開係数 q_{α}, $\bar{q}_{\alpha}$ は (16.1), (16.4) により，それぞれ微分方程式

$$\frac{d^2q_{\alpha}}{dt^2}=-\omega_{\alpha}{}^2q_{\alpha},\quad \frac{d^2\bar{q}_{\alpha}}{dt^2}=-\omega_{\alpha}{}^2\bar{q}_{\alpha} \tag{16.14}$$

を満足する．複素変数 q_{α}, $\bar{q}_{\alpha}$ の代りに

$$\left.\begin{aligned} Q_{\alpha}&=q_{\alpha}+\bar{q}_{\alpha},\\ P_{\alpha}&=-i\omega_{\alpha}(q_{\alpha}-\bar{q}_{\alpha}) \end{aligned}\right\} \tag{16.15}$$

なる実変数を導入すれば[2]，(16.14) はハミルトニアン

$$H_{\alpha}=\frac{1}{2}(P_{\alpha}{}^2+\omega_{\alpha}{}^2Q_{\alpha}{}^2) \tag{16.16}$$

に対する正準方程式：

$$\frac{dQ_{\alpha}}{dt}=P_{\alpha},\quad \frac{dP_{\alpha}}{dt}=-\omega_{\alpha}{}^2Q_{\alpha}$$

から導かれる．実際 (16.15) と q_{α}, $\bar{q}_{\alpha}$ について解いた

$$q_{\alpha}=\frac{1}{2}\left(Q_{\alpha}+\frac{i}{\omega_{\alpha}}P_{\alpha}\right),\ \bar{q}_{\alpha}=\frac{1}{2}\left(Q_{\alpha}-\frac{i}{\omega_{\alpha}}P_{\alpha}\right) \tag{16.17}$$

---

1) $\mathbf{A}_{\alpha}$ は空洞に対する完備直交系で，言わば展開の手段に用いられるものであるから，複素ベクトルで差支えない．ちょうど $(0, 2\pi)$ の実関数 $f(x)$ を展開するのに，都合によっては $e^{\pm inx}$ なる複素値直交完備系を用いるのと同様である．

2) 変数 Q_{α}, P_{α} を用いれば (16.13) は $\mathbf{A}=\sum_{\alpha}2\mathbf{C}_{\alpha}\left(Q_{\alpha}\cos\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{r}-\frac{P_{\alpha}}{\omega_{\alpha}}\sin\mathbf{k}_{\alpha}\mathbf{r}\right)$

となる．これは直交関数系として進行波 $\mathbf{C}e^{i\mathbf{kr}}$ の代りに停立波 $\mathbf{C}\cos\mathbf{kr}$, $\mathbf{C}\sin\mathbf{kr}$ を用いることに当たる．

を微分して，

$$\frac{dq_\alpha}{dt}=\frac{1}{2}(P_\alpha-i\omega_\alpha Q_\alpha)=-i\omega_\alpha q_\alpha, \tag{16.18}$$

$$\frac{d^2q_\alpha}{dt^2}=-\omega_\alpha{}^2q_\alpha,$$

およびその共役複素方程式が得られる．H_α:（16.16）は質量 1 の振動子のハミルトニアン（8.12）である．輻射場のハミルトニアンはこれらのものの和

$$H=\sum H_\alpha=\frac{1}{2}\sum(P_\alpha{}^2+\omega_\alpha{}^2Q_\alpha{}^2) \tag{16.19}$$

となる．従って空洞内の〈輻射場は無限個の振動子の集合から成る力学系と同等である〉という〈Jeans の定理〉が証明された．

ハミルトニアン H が事実輻射場のエネルギーと一致することは次のようにして示される．（16.15）の関係により q_α, $\bar{q}_\alpha$ に戻れば，H は

$$H=\sum 2\omega_\alpha{}^2\bar{q}_\alpha q_\alpha \tag{16.20}$$

と書かれる．一方輻射場の全エネルギーは（15.24）により，

$$U=\int u\,dV=\frac{1}{8\pi}\int(\mathbf{E}^2+\mathbf{H}^2)\,dV \tag{16.21}$$

で与えられる．ところが（16.13）により，

$$\begin{aligned}\mathbf{E}&=-\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{A}}{\partial t}=-\frac{1}{c}\sum_\alpha\left\{\frac{dq_\alpha}{dt}\mathbf{A}_\alpha+\frac{d\bar{q}_\alpha}{dt}\bar{\mathbf{A}}_\alpha\right\}\\&=\frac{1}{c}i\sum_\alpha\omega_\alpha(q_\alpha\mathbf{A}_\alpha-\bar{q}_\alpha\bar{\mathbf{A}}_\alpha),\end{aligned} \tag{16.22}$$

$$\mathbf{H}=\mathrm{rot}\,\mathbf{A}=\sum_\alpha(q_\alpha\,\mathrm{rot}\,\mathbf{A}_\alpha+\bar{q}_\alpha\,\mathrm{rot}\,\bar{\mathbf{A}}_\alpha) \tag{16.23}$$

である．ところで，

$$\mathbf{A}=\mathbf{C}e^{i\mathbf{kr}}$$

に対しては

$$\begin{aligned}(\mathrm{rot}\,\mathbf{A})_x&=i(k_yC_z-k_zC_y)e^{i\mathbf{kr}}\\&=i(\mathbf{k}\times\mathbf{C})_xe^{i\mathbf{kr}},\ \cdots,\ \cdots\end{aligned}$$

であるから，

$$\mathrm{rot}\,\mathbf{A}=i(\mathbf{k}\times\mathbf{C})e^{i\mathbf{kr}}=i(\mathbf{k}\times\mathbf{A}). \tag{16.24}$$

従って

$$\mathrm{rot}\,\bar{\mathbf{A}}=-i(\mathbf{k}\times\mathbf{C})e^{-i\mathbf{kr}}=-i(\mathbf{k}\times\bar{\mathbf{A}})$$

である．よって

$$\int \mathrm{rot}\,\bar{\mathbf{A}}_\alpha\,\mathrm{rot}\,\mathbf{A}_\beta dV$$
$$=(\mathbf{k}_\alpha\times\mathbf{C}_\alpha)(\mathbf{k}_\beta\times\mathbf{C}_\beta)\int \exp\{i(\mathbf{k}_\beta-\mathbf{k}_\alpha)\mathbf{r}\}\,dV.$$

故に $\mathbf{k}_\alpha\neq\mathbf{k}_\beta$ であれば積分が0となり，$\mathbf{k}_\alpha=\mathbf{k}_\beta$，$\mathbf{C}_\alpha\perp\mathbf{C}_\beta$ のときにもベクトル $\mathbf{k}_\alpha\times\mathbf{C}_\alpha$，$\mathbf{k}_\beta\times\mathbf{C}_\beta$ が直交することにより，この積分はやはり0になる．$\alpha=\beta$ に対しては，

$$(\mathbf{k}_\alpha\times\mathbf{C}_\alpha)^2=\mathbf{k}_\alpha{}^2\mathbf{C}_\alpha{}^2-(\mathbf{k}_\alpha\mathbf{C}_\alpha)^2=\frac{4\pi c^2}{V}k_\alpha{}^2$$

であるから[1)]，上の積分は $4\pi c^2k_\alpha{}^2=4\pi\omega_\alpha{}^2$ となる．

よって，$\mathbf{A}_\alpha$，あるいは $\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})$ の直交性を用いて，

$$\int \mathbf{E}^2dV=\frac{2}{c^2}\sum_\alpha \omega_\alpha{}^2\,\bar{q}_\alpha\,q_\alpha\cdot 4\pi c^2$$

$$\int \mathbf{H}^2dV=2\sum_\alpha \bar{q}_\alpha\,q_\alpha\cdot 4\pi\omega_\alpha{}^2,$$

$$U=\sum_\alpha 2\omega_\alpha{}^2\,\bar{q}_\alpha\,q_\alpha=\sum_\alpha H_\alpha=H$$

を得る．すなわち H は輻射場のエネルギー U:（15.24）と一致し，そのハミルトニアンとして適当であることがわかる．

16-5　輻射場の量子化　以上の古典論を基礎として輻射場の量子化を行なうことは比較的容易である．すなわち輻射場は

$$H=\sum H_\alpha,\quad H_\alpha=\frac{1}{2}(P_\alpha{}^2+\omega_\alpha{}^2Q_\alpha{}^2) \tag{16.25}$$

なるハミルトニアンを持つ力学系と同等であるから，そのエネルギーは，8-i に示したように

$$E=\sum E_\alpha,\quad E_\alpha=\left(n_\alpha+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha \tag{16.26}$$
$$(\,n_\alpha=0,1,2,\cdots\cdots)$$

で与えられ，その定常状態は

$$(\,n_1,n_2,\cdots,n_\alpha,\cdots\cdots) \tag{16.27}$$

なる無限個の整数（≧0）の組により指定される．全系のエネルギー

---

1)　二つのベクトル $\mathbf{A},\mathbf{B}$ の間の角を θ とすれば，
$$(\mathbf{A}\times\mathbf{B})^2=\mathbf{A}^2\mathbf{B}^2\sin^2\theta=\mathbf{A}^2\mathbf{B}^2(1-\cos^2\theta)=\mathbf{A}^2\mathbf{B}^2-(\mathbf{AB})^2,$$
かつ $\mathbf{k}_\alpha$ と $\mathbf{C}_\alpha$ とは垂直であるから，$\mathbf{k}_\alpha\mathbf{C}_\alpha=0$.

$$\sum\left(n_\alpha+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_\alpha=\sum n_\alpha\hbar\omega_\alpha+\frac{1}{2}\sum\hbar\omega_\alpha$$

の中，第二項 $\sum\hbar\omega_\alpha/2$ は〈零点エネルギー〉といわれる無限大の定数である．この項の存在のため，量子化により輻射場のエネルギーは無限大になってしまう[1]．ところでエネルギーはその絶対的の値が必要ではなく，一定状態からの差を計れば十分であるから，輻射場のエネルギーを（0, 0, …, 0, ‥‥）の状態を基準として計ることにすれば，状態（16.27）における輻射場のエネルギーは

$$E=\sum n_\alpha\hbar\omega_\alpha \tag{16.28}$$

となる．

このように振動子に対する量子化を行なうと，Q_α, P_α も単純な数ではなくなり，(8.25) および $P_\alpha=\dfrac{dQ_\alpha}{dt}=i\omega_\alpha Q_\alpha$ で与えられるような行列になる．そこで省いた時間因数を付け加えれば，(添字 α を略して)，その0でない行列成分は

$$Q_{n,n-1}=\bar{Q}_{n-1,n}=\sqrt{\frac{n\hbar}{2\omega}}\,e^{i\omega t},$$

$$P_{n,n-1}=\bar{P}_{n-1,n}=i\sqrt{\frac{n\hbar\omega}{2}}\,e^{i\omega t}.$$

で与えられる．従って（16.13）の展開係数 q_α, $\bar{q}_\alpha$ も行列となるから，これを $\sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega_\alpha}}\,a_\alpha$, $\sqrt{\dfrac{\hbar}{2\omega_\alpha}}\,a_\alpha{}^\dagger$ と記せば，その成分は

$$\left.\begin{aligned}a_{n,n+1}&=\sqrt{n+1}\,e^{-i\omega t},\\ a_{n,n-1}{}^\dagger&=\sqrt{n}\,e^{i\omega t}\end{aligned}\right\} \tag{16.29}$$

以外は全部0である．正準変数 P, Q の間の交換関係

$$QP-PQ=i\hbar \tag{16.30}$$

に対応して a, $a^\dagger$ は交換関係

$$a_\alpha a_\alpha{}^\dagger-a_\alpha{}^\dagger a_\alpha=1$$

を満足する[2]．この a_α, $a_\alpha{}^\dagger$ を用いれば，ハミルトニアンは，（16.15）を（16.25）に代入して，

$$H=H_\alpha,\qquad H_\alpha=\frac{\hbar\omega_\alpha}{2}\,(a_\alpha{}^\dagger a_\alpha+a_\alpha a_\alpha{}^\dagger) \tag{16.31}$$

---

1)　古典論の範囲では，$\mathbf{A}_\alpha$ の完備性により，$\sum H_\alpha$ は収束する．

2)　右辺の1は単位行列である．

となる．

我々は前節に輻射場が（15.25）：

$$\mathbf{G}=\frac{1}{4\pi c}\int(\mathbf{E}\times\mathbf{H})\,dV$$

なる運動量を持つことを知った．（16.5），（16.22），（16.23），（16.24），（16.25）により，

$$\begin{aligned}&\mathbf{E}\times\mathbf{H}\\&=-\frac{1}{c}\sum_{\alpha,\beta}\mathbf{C}_\alpha\times(\mathbf{k}_\beta\times\mathbf{C}_\beta)\omega_\alpha\\&\quad\cdot\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}}\left\{a_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})-a_\alpha{}^\dagger\exp(-i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})\right\}\\&\quad\cdot\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\beta}}\left\{a_\beta\exp(i\mathbf{k}_\beta\mathbf{r})-a_\beta{}^\dagger\exp(-i\mathbf{k}_\beta\mathbf{r})\right\}\end{aligned}$$

であるから，$\mathbf{k}_\beta\neq\mathbf{k}_\alpha$ ならばこれを積分したものは0になる．またベクトル算法の公式，$\mathbf{C}_\alpha\times(\mathbf{k}_\beta\times\mathbf{C}_\beta)=\mathbf{k}_\beta(\mathbf{C}_\alpha\mathbf{C}_\beta)-\mathbf{C}_\beta(\mathbf{k}_\beta\mathbf{C}_\alpha)$ により，$\mathbf{k}_\beta=\mathbf{k}_\alpha$ でも $\mathbf{C}_\alpha\perp\mathbf{C}_\beta$ ならば，$\mathbf{C}_\alpha\perp\mathbf{k}_\beta$ で，この因数は0となる．結局，積分して残るのは $\alpha=\beta$ の場合だけで，$\mathbf{C}_\alpha{}^2=4\pi c^2/V$ を考慮すれば

$$\mathbf{G}=\sum_\alpha\frac{\hbar}{2}\mathbf{k}_\alpha(a_\alpha{}^\dagger a_\alpha+a_\alpha a_\alpha{}^\dagger),$$

従って，（16.31）により

$$\mathbf{G}=\sum\mathbf{G}_\alpha,\ \mathbf{G}_\alpha=\frac{\hbar}{2}\mathbf{k}_\alpha\,(a_\alpha{}^\dagger a_\alpha+a_\alpha a_\alpha{}^\dagger)=\frac{H_\alpha}{\omega_\alpha}\mathbf{k}_\alpha$$

を得る．よって $H_\alpha=n_\alpha\hbar\omega_\alpha$ 状態［(16.28) 参照］においては $\mathbf{G}_\alpha$ は

$$\mathbf{G}_\alpha=n_\alpha\hbar\mathbf{k}_\alpha \tag{16.32}$$

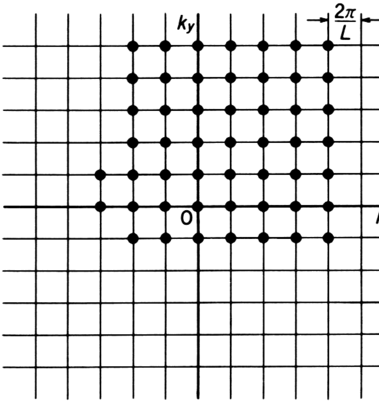
なる値を持つ．すなわち〈輻射場の α 番目の固有振動の n_α で示される状態は $n_\alpha\hbar\omega_\alpha$ なるエネルギーを持つと共に，波数ベクトル $\mathbf{k}_\alpha$ の方向に，$n_\alpha\hbar\omega_\alpha/c=n_\alpha\hbar k_\alpha$ なる運動量を持つ〉．従って〈この状態は $\hbar\omega_\alpha$, $\hbar\mathbf{k}_\alpha$ なるエネルギー，運動量を持った光子が n_α 個存在する状態〉と解釈される．このような意味で，純粋量子力学的に，一定のエネルギー，運動量を持った粒子的の性質をそなえた光子の考えがある程度正当化された．光子の概念は少なくとも，輻射場の状態を古典的直観的に言い表わすのに便宜であるといえよう．

このような解釈に従えば，輻射場の状態を（$n_1, n_2, \cdots\cdots$）で表わすのは，α で示される状態の光子がそれぞれ $n_1, n_2, \cdots\cdots$ 個存在する状態である．

従って（0，0，‥‥）なる状態は，光子が1個も存在しない真空状態を表わす．前に零点エネルギーを0と置いたのは真空のエネルギーを0としたことに当たり，そう無理な要求ではなかったといえる．（もちろんそう仮定したから光子というものが考えられるのだから，当然のことでもあるが．）

16-6　電磁波の状態密度　空洞の体積 V を無限に大きくした極限においては，波数ベクトル $\mathbf{k}_\alpha$ の大きさおよび方向も連続的になるから，波数ベクトル $\mathbf{k}$ の大きさが k と $k+dk$ の間にあって，方向が $\mathbf{k}$ を含む立体角 $d\Omega$ の中にあるような状態の数 $\sigma(\mathbf{k})dk\ d\Omega$ が問題になる．ただしここに状態というのは，量子力学的の意味の状態ではなく，本節のはじめに取扱った古典論において，各々の $\mathbf{A}_\alpha$ で表わされるような，輻射場の固有振動状態のことである．以下 $k\leq|\mathbf{k}|\leq k+dk$，方向が $\mathbf{k}$ を含む立角体 $d\Omega$ の中にある状態を，簡単のため，波数ベクトルが $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$ の間にある状態と，略称することにしよう．このような状態の数は次のようにして求められる．

$\mathbf{k}$ の成分 k_x, k_y, k_z を座標とする $\mathbf{k}$ 空間における $\mathbf{k}_\alpha$ を表わす点は (16.6) のような座標を持つから，これらの代表点の $\mathbf{k}$ 空間（k_x, k_y, k_z を直交座標とする空間）における密度は一定で，$(2\pi/L)^3=(2\pi)^3/V$ につき1個，したがって単位体積については，$V/(2\pi)^3$ に等しい．$\mathbf{k}$ 空間における極座標 k, θ, φ に移れば，その体積素 $k^2 dk \sin\theta\ d\theta\ d\varphi=k^2\,dk\,d\Omega$ には



16-1 図

$$\frac{k^2\,dk\,d\Omega}{(2\pi)^3}V$$

だけの点が含まれる．よって波数ベクトルが $\mathbf{k}$ と $d\mathbf{k}$ の間にある状態の数は

$$\sigma(\mathbf{k})\,dk\,d\Omega=\frac{k^2 V}{(2\pi)^3}\,dk\,d\Omega \qquad (16.33)$$

で与えられる．これを $d\Omega$ につき積分すれば，波数ベクトルの大きさが k

と $k+dk$ の間にある状態の数が得られる．更に $k=\omega/c$ の関係を用い，かつ各々の $\mathbf{k}_\alpha$ に対し，偏りの異なる2種の独立な状態が付随することを考慮すれば，〈振動数が ω と $\omega+d\omega$ の間にある輻射場の固有振動の数が

$$\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3} V \tag{16.34}$$

である〉ことがわかる．立方体の空洞につき得られたこの結果は，空洞の体積 V が大きければ，漸近的にその形状に無関係に成り立つことが数学的に厳密に証明される[1]．

(16.33)，(16.34) で状態密度がそれぞれ k^2, ω^2 に比例することはある場合に理論の困難を生ずる原因になる．$\mathbf{k}$ 空間における状態密度が一定ということは k の非常に大きな値に対しては，あるいは成り立たないのかも知れない．ただし，我々はそんな大きいエネルギーの所を問題にしないから，k あるいは ω の大きな値に対する部分を適当に敬遠しておけば一応の結果に到達することができる．

演習問題 16

1 本文の立方体に対する境界条件を，各境界面上で (a) $\mathbf{E}=0$（黒体），(b) $\mathbf{E}$ が面に垂直（導体）の場合につき解いて，状態密度を求めよ．

2 光子を本節のように解釈すると，光子が1個ある状態は，古典的に $q(t)\mathbf{C}e^{i\mathbf{kr}}$ で表わされ光子の位置というのはきまらない．$t=0$ で $\mathbf{A}=\sum_\alpha q_\alpha(0)\mathbf{C}_\alpha e^{i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r}}$ で，特定の場所に電磁場が集中しているときは，多くの違った α に対する光子が必要になる．（$\mathbf{k}$ が連続になった極限で $\mathbf{A}(\mathbf{r},0)$ の Fourier 変換．）これを1個の光子により表わすことができるか？　光子と電子とでは，古典的極限でどのような違いがあるか？

3 (16.29) によれば，a_α, $a_\alpha{}^\dagger$ はたがいに他の随伴（共役）演算子で，$a_\alpha{}^\dagger a_\alpha$ はエルミット演算子である．そこで，(16.31) で $H_\alpha'=\hbar\omega_\alpha a_\alpha{}^\dagger a_\alpha$ と取れば，零点エネルギーが0になることを示せ．

4 輻射場の α 番目の固有振動の n_α で示される状態を，n_α 個の光子から生ずる状態と考えて，III の多体問題（粒子間には相互作用がない，エネルギーは $\sum\hbar\omega_\alpha=n_\alpha\hbar\omega_\alpha$）を適用しようとすれば，どういう対称化によってこの状態が表わされるか？　光子は，粒子とすれば，その交換に対して対称な性質を持つことを示せ．

5 (16.33) 式から，平面波で表わされる状態のエネルギー密度 $\rho(E)$ を求め，入射波 $e^{i\mathbf{kr}}$ と散乱波 $e^{i\mathbf{k}'\mathbf{r}}$ の間の遷移確率を (9.32) により計算し，その結果が

1) もちろんある制限の下に，例えば非常に細い管を長く長くとぐろに巻いたものなどでは不可である．

Born 近似 (14.21) と一致することを示せ. (14　問題 1)

17　粒子と電磁場の相互作用

17-1　Lorentz の力　物質と電磁場との相互作用を考えるには，まず荷電粒子が電磁場において持つエネルギーを決定することが必要である．それには粒子の運動方程式を正準形 (2.5) に書き直してみなければならない．電場 $\mathbf{E}$ が電荷 e に及ぼす力は，定義により，$e\mathbf{E}$ である．次に磁場による力を考える．磁場 $\mathbf{H}$ が，定常電流 $\mathbf{I}$ に及ぼす力は，例えばモーターを回転させる力であって，$\mathbf{H}$, $\mathbf{I}$ の方向に垂直で，大きさは $IH\sin\theta$ で与えられ (Biot-Savart の法則)，向きを考慮すると，ちょうどベクトル記号で $\mathbf{I}\times\mathbf{H}$ と書かれる．荷電粒子の運動が電流にほかならないこと，電流 $\mathbf{I}$ は電磁単位で，電荷 e は静電単位で計られることを考慮して，この式は $(e\mathbf{v}/c)\times\mathbf{H}$ と書き直される．よって，電荷 e を持った荷電粒子が速度 $\mathbf{v}$ で運動するとき，電磁場 $\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ がこれに及ぼす力は

$$e\left(\mathbf{E}+\frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}\right) \tag{17.1}$$

となる．これを〈Lorentz の力〉という．

17-2　電磁場中の荷電粒子に対するハミルトニアン　そこで粒子の質量を m, 座標を x, y, z とすれば，その運動方程式は次のようになる：

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2}&=eE_x+\frac{e}{c}\left(\frac{dy}{dt}H_z-\frac{dz}{dt}H_y\right), \\ &\cdots,\qquad \cdots \end{aligned}\right\} \tag{17.2}$$

$\mathbf{E}$, $\mathbf{H}$ をスカラーおよびベクトル・ポテンシャル φ, $\mathbf{A}$ で表わした式 (15.26), (15.27) を代入すれば，これはまた

$$\left.\begin{aligned} m\frac{d^2x}{dt^2}=-e\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{e}{c}\biggl\{&-\frac{\partial A_x}{\partial t} \\ &+\frac{dy}{dt}\left(\frac{\partial A_y}{\partial x}-\frac{\partial A_x}{\partial y}\right)-\frac{dz}{dt}\left(\frac{\partial A_x}{\partial z}-\frac{\partial A_z}{\partial x}\right)\biggr\}, \\ &\cdots,\qquad \cdots \end{aligned}\right\} \tag{17.3}$$

と書かれる．この形に表わした運動方程式は，ハミルトニアンとして

$$H=e\varphi+\frac{1}{2m}\left\{\left(p_x-\frac{e}{c}A_x\right)^2+\left(p_y-\frac{e}{c}A_y\right)^2+\left(p_z-\frac{e}{c}A_z\right)^2\right\} \tag{17.4}$$

をとったときの正準方程式と同等であることが次のようにして示される．

ハミルトニアン（17.4）に対する正準方程式は，（2.5）により，

$$\left.\begin{aligned}\frac{dx}{dt}=\frac{\partial H}{\partial p_x}=\frac{1}{m}\left(p_x-\frac{e}{c}A_x\right),\\ \cdots,\qquad \cdots,\end{aligned}\right\}\tag{17.5}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp_x}{dt}=-\frac{\partial H}{\partial x}=-e\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{e}{mc}\Big\{\left(p_x-\frac{e}{c}A_x\right)\frac{\partial A_x}{\partial x}\\ +\left(p_y-\frac{e}{c}A_y\right)\frac{\partial A_y}{\partial x}+\left(p_z-\frac{e}{c}A_z\right)\frac{\partial A_z}{\partial x}\Big\},\\ \cdots,\qquad \cdots\end{aligned}\right\}\tag{17.6}$$

となる．（17.5）から，

$$p_x=m\frac{dx}{dt}+\frac{e}{c}A_x,\ \cdots,\ \cdots \tag{17.7}$$

これを t につき微分すれば，$A_x, \cdots$ が x, y, z, t の関数であることを考慮して，

$$\left.\begin{aligned}\frac{dp_x}{dt}&=m\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{e}{c}\frac{dA_x}{dt}\\ &=m\frac{d^2x}{dt^2}+\frac{e}{c}\Big\{\frac{\partial A_x}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\frac{\partial A_x}{\partial y}\frac{dy}{dt}\\ &\qquad+\frac{\partial A_x}{\partial z}\frac{dz}{dt}+\frac{\partial A_x}{\partial t}\Big\},\\ &\cdots,\qquad \cdots\end{aligned}\right\}\tag{17.8}$$

を得る．一方（17.6）の右辺は，（17.5）を代入して，

$$\left.\begin{aligned}-e\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{e}{c}\Big\{\frac{dx}{dt}\frac{\partial A_x}{\partial x}+\frac{dy}{dt}\frac{\partial A_y}{\partial x}+\frac{dz}{dt}\frac{\partial A_z}{\partial x}\Big\},\\ \cdots,\qquad \cdots\end{aligned}\right\}\tag{17.9}$$

と書かれるから，（17.8），（17.9）を等しいと置けば，ちょうど（17.3）が得られる．よって，〈ポテンシャル $\varphi, \mathbf{A}$ で表わされるような電磁場における質量 m，電荷 e なる粒子に対するハミルトニアンは，（17.4），すなわち

$$H=e\varphi+\frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}-\frac{e}{c}\mathbf{A}\right)^2 \tag{17.10}$$

で与えられる〉．

17-3 磁気エネルギー 純静電場 $\mathbf{A}=0$ に対しては，$e\varphi=U$ は粒子の位置エネルギーを表わし，$\mathbf{p}^2/2m=m\mathbf{v}^2/2=T$ は運動エネルギーを表わす

から，(17.10) は

$$H=\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2+U$$

なる前に用いた形になる．(17.7) から，

〈電磁場においては，粒子の運動量 $\mathbf{p}$ は運動学的部分：$m\mathbf{v}$ と，電磁的部分：$e\mathbf{A}/c$ との和より成る〉：

$$\mathbf{p}=m\frac{d\mathbf{r}}{dt}+\frac{e}{c}\mathbf{A} \tag{17.11}$$

ことがわかる．ただし $\mathbf{A}$ は粒子の存在する位置 x, y, z におけるベクトル・ポテンシャルを表わす．

$\mathbf{A}$ が小さい（$|\mathbf{A}|\ll mcv/e$）ときには，(17.10) は，その第２項を展開して，$\mathbf{A}^2$ を省略すれば，次のように書かれる：

$$H=\frac{1}{2m}\mathbf{p}^2+e\varphi-\frac{e}{mc}\mathbf{pA}. \tag{17.12}$$

第一項 $H_K=\mathbf{p}^2/2m$ は運動エネルギー、第二項 $H_E=e\varphi$ は静電エネルギーを表わす．(17.11) により，第三項においては，$|\mathbf{A}|$ が小さいという仮定の下に $\mathbf{p}=m\mathbf{v}$ として差支えないから，これを

$$-\frac{e\mathbf{v}}{c}\mathbf{A}=-\mathbf{IA} \tag{17.13}$$

と書くことができる．これは電流 $\mathbf{I}$ が $\mathrm{rot}\,\mathbf{A}=\mathbf{H}$ なる磁場において持つエネルギーであるから[1]，第三項は磁気エネギー H_M と考えられる．これで (17.12) の各項の意味がはっきりした．

一様な磁場：$\mathbf{H}=$一定　に対しては，そのベクトル・ポテンシャルは

$$\mathbf{A}=\frac{1}{2}\mathbf{H}\times\mathbf{r} \tag{17.14}$$

で与えられる．実際 $\mathbf{H}$ の方向を z 軸にとれば，$|\mathbf{H}|=H_z=$一定　であるから，

$$A_x=-\frac{1}{2}H_zy,\quad A_y=\frac{1}{2}H_zx,\quad A_z=0.$$

従って，(15.14) から

$$H_x=0,\quad H_y=0,\quad H_z=|\mathbf{H}|$$

が得られる．この場合の磁気エネルギー H_M は

1) 電流 $\mathbf{I}$ が磁場 $\mathbf{A}$ において持つエネルギーが $-\mathbf{IA}$ であるのは電荷 e が電場 φ において持つエネルギーが $e\varphi$ であるのに対応している．－（マイナス）が付いたのは $\mathbf{E}=-\mathrm{grad}\,\varphi$ に対して $\mathbf{H}=+\mathrm{rot}\,\mathbf{A}$ であることに由来する．

$$-\frac{e}{2mc}\mathbf{p}(\mathbf{H}\times\mathbf{r})=-\frac{e}{2mc}(\mathbf{r}\times\mathbf{p})\mathbf{H}$$

で与えられる．ところが $\mathbf{r}\times\mathbf{p}=\mathbf{L}$ は角運動量であるから，これは

$$H_M=-\frac{e}{2mc}\mathbf{LH} \qquad (17.15)$$

と書き表わされる．一方磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}$ の小磁石が，一様な磁場 $\mathbf{H}$ において持つエネルギーは

$$-\boldsymbol{\beta}\mathbf{H} \qquad (17.16)$$

であるから，〈力学的角運動量 $\mathbf{L}$ を有する軌道運動によって生ずる磁気モーメントが

$$\boldsymbol{\beta}=\frac{e}{2mc}\mathbf{L} \qquad (17.17)$$

であることが知れる〉． $\beta_B=e\hbar/2mc=0.927\times10^{-20}$ erg/gauss． これを〈Bohr の磁子（Bohr magneton）〉という．

17-4 Zeeman 効果 (17.15) が求められたついでに，ここでちょっと輻射論の本筋から離れて，磁場における原子のエネルギー準位の分裂，すなわち〈Zeeman 効果〉のことを付け加えておこう．

強い磁場において，原子の発する光のスペクトル線が幾つかの線に分裂することは，古く Zeeman により発見された (1896)．これは磁場の影響により原子のエネルギー準位が分裂するためで，その分離の大きさは量子力学的に次のように計算される．

一様な磁場 $\mathbf{H}$ の影響はハミルトニアンに (17.15) の項を付け加えることである．いま原子の問題を考えるとすれば，e, m は電子の電荷および質量 $-e$, μ であるから，1個の電子に対しては，(17.15) は

$$\frac{e}{2\mu c}\mathbf{lH} \qquad (17.18)$$

である．N 個の電子からなる系については，

$$\sum_k\frac{e}{2\mu c}\mathbf{l}_k\mathbf{H}=\frac{e}{2\mu c}\Big(\sum_k\mathbf{l}_k\Big)\mathbf{H}=\frac{e}{2\mu c}\mathbf{LH} \qquad (17.19)$$

$$(\mathbf{L}=\mathbf{l}_1+\mathbf{l}_2+\cdots+\mathbf{l}_N)$$

となり，結局形は1個の電子に対するものと同じである．

磁場 $\mathbf{H}$ の方向を z 軸にとれば，上記のエネルギーは

$$\frac{e}{2\mu c}L_zH_z=\omega L_z, \quad \omega=\frac{e|\mathbf{H}|}{2\mu c} \qquad (17.20)$$

と書かれる．$\mathbf{L}$ の値 L で指定される原子の定常状態 ψ においては $L_z\psi=M\hbar\psi$ であるから，(17.20) の固有値は

$$\omega M\hbar \qquad (M=L, L-1, \cdots, -L) \tag{17.21}$$

で与えられる．よって一様な磁場においては，量子数 L で指定されるエネルギー準位は，相互の間隔が $\omega\hbar$ であるような $2L+1$ 個の準位に分かれる．これによって，外部電磁場がないときの原子準位の $2L+1$ 重の縮重が完全にとり除かれ，分離した各々の準位は整数値 M により指定される．M が〈磁気量子数〉と呼ばれるのはこの理由に基づく．

この結果を実験と対比して見ると，エネルギーの分離が一定値 $\omega\hbar$ に等しいということは一重項においてのみ成り立ち，これ以外の準位は異なった分離を示す．例えば Zeeman が最初発見した Na の D 線の分離はこの結果に合わない．今日から考えればこれはスピンを無視したことによることが明らかであるが，実はスピンの存在をまず必要としたのは Zeeman 効果のこの異常分離の説明のためであった．原子によって異なる複雑な分離の解析は原子理論の構成に大いに役立ったのである．今日それが完成した上では，これを基として異常性の説明も比較的簡単に与えられる．

17-5　電子スピンとスペクトル　スピンの存在を容認すれば，原子の全体の角運動量は $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ であるから，$\mathbf{L}$ の代りに $\mathbf{J}$ を用いればよいと思われるが，ここにちょっと思いがけない暗礁がある．それは磁気モーメントと角運動量との比が，軌道角運動量の場合と，スピン角運動量の場合とで異なって，後者は前者の2倍であることである．このことについては回転電子の模型に対して Thomas が相対論的説明を与えたが (1926)，Dirac の相対論的電子論の完成 (1929) と同時に，理論の当然の帰結として導かれた．これによれば1個の電子の磁気モーメントは

$$\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{l}+2\mathbf{s}) \tag{17.22}$$

で与えられる．従って磁場 $\mathbf{H}$ におけるエネルギーは

$$\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{l}+2\mathbf{s})\mathbf{H}$$

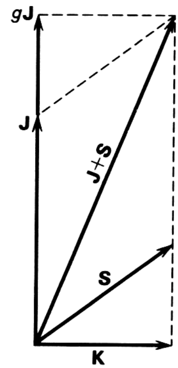
となる．N 電子系に対してはこれらの和であるから，(L, S) 結合の場合であれば，

$$\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{L}+2\mathbf{S})\mathbf{H} \tag{17.23}$$

となる．これを $-\boldsymbol{\beta}\mathbf{H}$ と記せば，

$$\boldsymbol{\beta}=-\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{L}+2\mathbf{S})$$
$$=-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{J}-\frac{e}{2\mu c}\mathbf{S}$$

となり，磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}$ の方向と，全角運動量 $\mathbf{J}$ の方向とは，$\mathbf{S}=0$ の場合を除き一致しない．従って $\mathbf{J}+\mathbf{S}$ は $\mathbf{J}$ の方向の $g\mathbf{J}$ なるベクトルと，これに垂直なベクトル $\mathbf{K}$ とに分解される（17-1 図）．この中 $\mathbf{K}$ はエネルギーの一次的変化には寄与しない．ベクトル模型で言えば．$\mathbf{S}$ の歳差運動のため，$\mathbf{K}$ は絶えず方向を変ずるから，これによる部分の平均値は 0 になる[1]．これを認めれば，



17-1 図

$$g\mathbf{J}^2=(\mathbf{J}+\mathbf{S})\mathbf{J}$$
$$=\mathbf{J}^2+\mathbf{SJ}.$$

ところが $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$，すなわち $\mathbf{L}=\mathbf{J}-\mathbf{S}$ であるから，

$$\mathbf{L}^2=\mathbf{J}^2+\mathbf{S}^2-2\mathbf{SJ}.$$

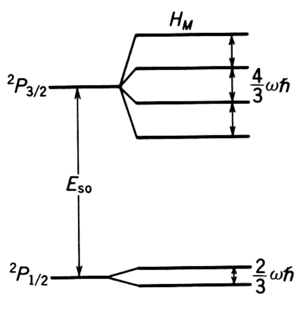
従って

$$g=1+\frac{1}{2}\frac{\mathbf{J}^2+\mathbf{S}^2-\mathbf{L}^2}{\mathbf{J}^2} \tag{17.24}$$
$$=1+\frac{1}{2}\frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{J(J+1)}.$$

よって磁場 $\mathbf{H}$ の方向を z 軸にとれば，

$$H_M=\frac{e}{2\mu c}(\mathbf{J}+\mathbf{S})\mathbf{H}$$
$$=\frac{eg}{2\mu c}J_z|\mathbf{H}|$$
$$=g\omega M\hbar \tag{17.25}$$

となる．従って (J, L, S) なる準位は等間隔 $g\omega\hbar$ の $2J+1$ 個の準位に分裂する．例えば Na の ${}^2P_{3/2}$，${}^2P_{1/2}$ の準位に対しては $g=4/3,\ 2/3$ であるから，



17-2 図

1) このことはもちろん純粋量子力学的に，交換法則を基にして厳密に証明される．

それぞれ間隔が $4\omega\hbar/3$ の 4 個の準位，および $2\omega\hbar/3$ の 2 個の準位に分かれる（17-2 図）．g を〈Landé の g 因子〉と呼ぶ．

以上は多重項の間の間隔，すなわち J の異なる準位の間の隔りが，磁場による分離に比べて大きい場合であるが，この逆の場合，すなわち H_M がスピン軌道相互作用に比べて大きい場合には，この方をまず最初の摂動として取扱うことが必要で，そうすれば

$$H_M=\omega(L_z+2S_z) \tag{17.26}$$

となるから，これによる分離は

$$(M_L+2M_S)\omega\hbar \tag{17.27}$$
$$(|M_L|\leq L,\ |M_S|\leq S)$$

となる．これは磁場が強い極端な場合であるが，実際には (17.25) で与えられる分離から，磁場が増すにつれて，漸次 (17.27) で与えられるものへ近づく．これを〈Paschen-Back 効果〉と呼ぶ．

演習問題 17

1 一様な磁場の中での荷電粒子の古典力学的運動を求めよ．

2 電磁場のスカラー・ポテンシャルが軸対称性を持つとき，一様な磁場 H の下での運動は，磁場の一次までを考えるときには，

$$\omega_L=\frac{e}{2mc}H$$

の角速度で回転する座標系から見れば，磁場のないときの運動と同じであることを示せ（Larmor の定理）．

3 半径 a の円に沿って，電荷 e の粒子が速度 v で運動していることは，円に沿って電流 $I=ev/2\pi a$ が流れているのと同等であることを説明せよ．

4 電流 $\mathbf{I}$ が面積 $\mathbf{S}$ の周をまわって流れていると

$$\boldsymbol{\beta}=\frac{1}{c}\mathbf{I}\times\mathbf{S}$$

の磁気モーメントを生ずることを示し，これによって (17.17) を導け．

5 ${}^3S_1$, ${}^3P_0$, ${}^3P_1$, ${}^3P_2$ の Zeeman 効果を図示せよ．

6 一般の原子では，一様な電場 E の中に入れても，その準位は E に比例した分裂（Stark 効果）を生じないことを示せ．水素の場合に一次 Stark 効果が観測されるのはなぜか？（20 参照）

18 光の放出，吸収

18-1 物質と光の相互作用 再び輻射の問題に戻り，まず原子からの光

の放出，吸収の問題を論じよう．

物質粒子と輻射場とが共存する場合，これらを一しょにして一つの力学系と考えれば，これに対するハミルトニアンは，粒子のエネルギー $H_P=T+U$ と，輻射のエネルギー H_R と，その間の相互作用のエネルギー W とから成る：

$$H=H_P+H_R+W.$$

ただし相互作用のエネルギーの中，静電エネルギー $H_E=e\varphi$ は H_P の中のポテンシャル・エネルギー U の中に含ませることとし[1]，W としては H_M，すなわち

$$W=-\frac{e}{mc}\mathbf{pA} \tag{18.1}$$

をとることにする．

輻射場のないときの粒子の定常状態は，I に記したように，

$$H_P\psi=E\psi$$

なる固有値問題の解として決定される．その固有値（エネルギーの値）および固有関数を

$$E_n,\ \psi_n(\mathbf{r}) \qquad (n=1,2,\cdots\cdots)$$

とする．粒子の定常状態は量子数 n により指定される[2]．同様，純粋輻射場の定常状態は，16 に記したように，波数ベクトル $\mathbf{k}_\alpha$ と偏り $\mathbf{e}_\alpha$ とで示される固有状態にある光子の数の全系

$$n_1, n_2, \cdots, n_\alpha, \cdots\cdots$$

で定められ，これに対応するエネルギーは

$$\sum n_\alpha \hbar\omega_\alpha$$

で与えられる．そこで粒子と輻射場を一括して考えた場合に，その間の相互作用 W を無視すれば，全系のエネルギーは

$$E=E_n+\sum n_\alpha \hbar\omega_\alpha \tag{18.2}$$

となり，これに相当する定常状態は量子数

$$A:\ n;\ n_1, n_2, \cdots, n_\alpha, \cdots\cdots \tag{18.3}$$

---

1)　実はこの部分も電磁場と粒子との相互作用から導かれるのであるが，その理論はここでは省略する．

2)　例えば，中心力場における（n, l, m_l, m_s,）を一括して n と記した．以下一粒子ジャンプの形にして問題を簡単化する．N 粒子系に対しては

$$W=-(e/mc)(\mathbf{p}_1\mathbf{A}_1+\cdots+\mathbf{p}_N\mathbf{A}_N)$$

ととるべきである．

で示される[1]．これを摂動論の零次近似として9の方法に従ってこれらの状態の間の転移確率を求めることとしよう．

この確率を計算するには，まず状態 A (18.3) と，状態

$$B:\ n';\ n_1', n_2', \cdots, n_\alpha', \cdots\cdots \tag{18.4}$$

の間の摂動エネルギー $\varepsilon V = W$ の行列成分が必要である．ここに微小因数 ε に相当するものは (18.1) における e/c である[2]．

(18.1) の $\mathbf{A}$ に，(16.13) の q_α, $\bar{q}_\alpha$ を行列 a_α, $a_\alpha^\dagger$ で置き換えた式

$$\mathbf{A} = \sum \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}} (a_\alpha \mathbf{A}_\alpha + a_\alpha^\dagger \bar{\mathbf{A}}_\alpha)$$

を代入すれば[3]，

$$W = \sum_\alpha W_\alpha, \qquad W_\alpha = -\frac{e}{mc}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}}\{(\mathbf{p}\mathbf{A}_\alpha)a_\alpha + (\mathbf{p}\bar{\mathbf{A}}_\alpha)a_\alpha^\dagger\} \tag{18.5}$$

となり，W_α は輻射場を表わす振動子系に関しては，1個の振動子の座標に作用する演算子 a_α, $a_\alpha^\dagger$ のみを含む．従って多体問題における考察を適用すれば，A, B の間に作った W_α の行列成分が0でないのは，

$$n_1' = n_1,\ n_2' = n_2,\ \cdots\cdots$$

が α 番目の振動子1個を除いて成り立つ場合に限る．かつ a_α, $a_\alpha^\dagger$ の行列成分は (16.29) で与えられるから，a_α は $n_\alpha' = n_\alpha - 1$, $a_\alpha^\dagger$ は $n_\alpha' = n_\alpha + 1$ に対してのみ0でない．よって W の行列成分が0でないのは，状態

$$\left.\begin{array}{l} A:\ n;\ \ n_1,\ n_2,\ \cdots,\ n_\alpha,\ \cdots\cdots \\ B:\ n';\ n_1,\ n_2,\ \cdots,\ n_\alpha \mp 1, \cdots\cdots \end{array}\right\} \tag{18.6}$$

の間に限る．$n_\alpha' = n_\alpha + 1$ は α で示される状態の光子が1個新しく発生し，$n_\alpha' = n_\alpha - 1$ はこれが1個消滅する過程に相当するから，これらはそれぞれ光の放出，吸収に対応する．

(18.5) において粒子の座標 $\mathbf{r}$ に作用する演算子は $\mathbf{p}\mathbf{A}_\alpha$ である．ただし $\mathbf{p}$ を演算子 $-i\hbar\,\mathrm{grad}$ で置き換えれば $\mathbf{p}\mathbf{A}_\alpha$ と $\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p}$ とは異なる演算子となるから，その順序を考慮しなければならない．そこで (17.10) に立戻って考えれば，W_α は

---

1) 状態関数は $\Psi(\mathbf{r}, q_1, q_2. \cdots, q_\alpha, \cdots\cdots) = \psi_n(\mathbf{r})\varphi_{n_1}(q_1)\varphi_{n_2}(q_2)\cdots\varphi_{n_\alpha}(q_\alpha)\cdots\cdots$, ただし $\varphi_\lambda(q_\alpha)$ は，振動数 ω_α の振動子の第 λ 番目の状態関数である．

2) 正確にはこの微小因数は $e/\sqrt{\hbar c}$ なる無次元の数である．(その2乗 $e^2/\hbar c = 1/137$ は Sommerfeld の微細構造定数．)

3) $\mathbf{A}_\alpha$, $\bar{\mathbf{A}}_\alpha$ は $\mathbf{r}$ に，a_α, $a_\alpha^\dagger$ は $\varphi_{n_\alpha}(q_\alpha)$ に作用する演算子．

$$-\frac{e}{2mc}\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_\alpha}}(\mathbf{pA}_\alpha+\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})$$

と取るべきであることがわかる．$\mathbf{A}_\alpha$ に (16.10) を代入すれば，

$$\frac{1}{2}(\mathbf{pA}_\alpha+\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})\psi$$
$$=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\Big\{\mathbf{pe}_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})+\mathbf{e}_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})\mathbf{p}\Big\}\psi$$

を得る．

ところが $p_x=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$, $p_y=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial y}$, $p_z=-i\hbar\dfrac{\partial}{\partial z}$ に対して

$$\mathbf{pe}_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})\psi=\hbar\mathbf{k}_\alpha\mathbf{e}_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})\psi+\mathbf{e}_\alpha\exp(i\mathbf{k}_\alpha\mathbf{r})\mathbf{p}\psi$$

で，$\mathbf{k}_\alpha\mathbf{e}_\alpha=0$ であるから，

$$\frac{1}{2}(\mathbf{pA}_\alpha+\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})\psi=\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p}\psi,$$

従ってその行列成分は

$$(\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})_{n'n}=\int\bar{\psi}_{n'}(\mathbf{r})\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p}\psi_n(\mathbf{r})\,dV \tag{18.7}$$

で与えられる．

18-2　電気双極子遷移　以下原子の放出あるいは吸収する光としては，主として可視光程度の波長のものについて考えることとする．その場合波長 λ は 10^{-4} cm 以下の程度である．これに対して，原子の定常状態では $\psi_n(\mathbf{r}), \psi_{n'}(\mathbf{r})$ が 0 と著しく異なるのは，中心 O の周りの半径 $a\sim10^{-8}$ cm 程度の球の内部だけであるから，$|\mathbf{kr}|$ は $2\pi ka=a/\lambda\sim10^{-4}$ の程度である．よって

$$e^{i\mathbf{kr}}=1+i\mathbf{kr}+\cdots\cdot$$

の第二項以下は省略され，積分 (18.7) において $\mathbf{A}_\alpha=\mathbf{C}_\alpha=\mathbf{e}_\alpha\sqrt{4\pi c^2/V}$ として差支えない．そうすれば (18.7) は

$$(\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})_{n'n}=\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}\int\bar{\psi}_{n'}(\mathbf{r})p_\alpha\psi_n(\mathbf{r})dV=\sqrt{\frac{4\pi c^2}{V}}(p_\alpha)_{n'n} \tag{18.8}$$

となる．ただし p_α はベクトル $\mathbf{p}$ の偏り $\mathbf{e}_\alpha$ の方向の成分

$$p_\alpha=\mathbf{e}_\alpha\mathbf{p}=\alpha p_x+\beta p_y+\gamma p_z,$$

で，従って

$$(p_\alpha)_{n'n}=\alpha(p_x)_{n'n}+\beta(p_y)_{n'n}+\gamma(p_z)_{n'n} \tag{18.9}$$

である．

(16.29), (18.8) により状態 A, B の間の摂動エネルギー W: (18.1) の行列成分は

$$\left.\begin{aligned} W_{BA} &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi(n_\alpha+1)\hbar}{V\omega_\alpha}}(p_\alpha)_{n'n}, \quad (n_{\alpha}'=n_\alpha+1) \\ &= -\frac{e}{m}\sqrt{\frac{2\pi n_\alpha \hbar}{V\omega_\alpha}}(p_\alpha)_{n'n} \qquad\quad (n_{\alpha}'=n_\alpha-1) \end{aligned}\right\} \quad (18.10)$$

である[1)]．ただし a_α, $a_\alpha^\dagger$ の行列成分の時間因数は，9 の摂動論を適用するときには，α 状態の光子の状態関数の方に含めることにするから，行列成分からは省かれる．

輻射場のエネルギー準位は，空洞体積 V が大きくなれば非常に密になり，$V\to\infty$ の極限では連続分布になるから，遷移確率として (9.32) の結果を適用する事ができる．従って遷移はエネルギーの保存則が成り立つような状態の間に起る：$E_A=E_B$．この中で共通な $n_1\hbar\omega_1+n_2\hbar\omega_2+\cdots\cdot$ を差引けば，$n_{\alpha}'=n_\alpha\pm1$ に応じて，

$$E_n=E_{n'}\pm\hbar\omega_\alpha \qquad (18.11)$$

なる関係が成り立つ．これはちょうど〈Bohr の振動数則〉に相当する．

このような遷移の中で最も簡単なものとして，最初の状態 A では光子が 1 個も存在せず，後の状態 B で波数ベクトル $\mathbf{k}_\alpha$，偏り $\mathbf{e}_\alpha(\perp\mathbf{k}_\alpha)$ を持った光子が 1 個発生する過程を考えよう．この場合には (18.11) により $E_n=E_{n'}+\hbar\omega_\alpha$ で，高いエネルギー準位にあった粒子がエネルギーを失って輻射を放出する，いわゆる〈自然放出〉の確率を求めることになる．以下振動数則 (18.11) を満たす振動数 ω_α だけを問題にするから，これを単に ω と記そう．

(9.32) により，求める確率は，単位時間につき，

$$\frac{2\pi}{\hbar}|W_{BA}|^2\rho(E) \qquad (18.12)$$

---

1) N 粒子系と考えれば，これは

$$\Big(\sum_j \mathbf{A}_\alpha(\mathbf{r}_j)\mathbf{p}_j\Big)_{n'n}=\sum_j\int\bar{\psi}_{n'}(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)\mathbf{A}_\alpha(\mathbf{r}_j)\mathbf{p}_j\psi_n(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)dV_N$$

となる $\psi_n(\mathbf{r}_1,\cdots,\mathbf{r}_N)$ として Slater 行列式 $[\psi_{j1}(\mathbf{r}_1),\psi_{j2}(\mathbf{r}_2),\cdots,\psi_{jN}(\mathbf{r}_N)]$ をとれば，11-2 の一粒子に対する対称和の演算子の性質から，$j_1, j_2, \cdots, j_N$ のうちで 1 個だけ違ったものに対してだけ 0 でない．この違ったものを再び n, n' と書けば，上の式は $(\mathbf{A}_\alpha\mathbf{p})_{n'n}$ となり，一粒子の遷移 $\psi_n\to\psi_{n'}$ になっている．[一体近似でも，一粒子を他の状態に移すと，他の軌道関数 ψ_j にも多少の変化を生じ ψ_j' に変わるのが一般であるが，$(\psi_j',\psi_j)\fallingdotseq1$ であるとする．この近似は He $1s^2\to1s\,mp$ のようなときにはそうよくないから，その場合には (ψ_{1s},ψ_{1s}') をも計算する必要がある．]

である．ここに $\rho(E)dE$ は問題とする遷移において，E と $E+dE$ の間のエネルギーを持つ最終状態の数である．原子や分子に対する場合のように，E_n，E_n' が離散的である場合には，連続的な準位を持つのは輻射場のエネルギー $\hbar\omega$ である．これに対しては，波数ベクトルが $\mathbf{k}$ と $\mathbf{k}+d\mathbf{k}$ の間にある状態数は（16.33）で与えられるから，$k=\omega/c=E/\hbar c$，$dk=dE/\hbar c$ の関係を用いて，状態密度が

$$\rho(E)=\frac{\omega^2 V}{(2\pi c)^3\hbar}d\Omega \tag{18.13}$$

であることが知れる．$n_\alpha=0$，$n_{\alpha'}=1$ に対しては，（18.10）により

$$|W_{BA}|^2=\frac{e^2}{m^2}\frac{2\pi\hbar}{\omega V}|(p_\alpha)_{n'n}|^2$$

であるから，

$$\frac{e^2\omega d\Omega}{2\pi m^2\hbar c^3}|(p_\alpha)_{n'n}|^2 \tag{18.14}$$

が，粒子の遷移 $n\rightarrow n'$ に際し，単位時間に，$\mathbf{k}_\alpha$，$\mathbf{e}_\alpha$ なる光子を $\mathbf{k}_\alpha$ を含む立体角 $d\Omega$ の中に放出する確率を与える．ところが

$$\mathbf{p}=m\frac{d\mathbf{r}}{dt},$$

従って，8-h により，

$$\mathbf{p}_{n'n}=mi\omega_{n'n}\mathbf{r}_{n'n},\qquad \omega_{n'n}=\frac{E_{n'}-E_n}{\hbar}=-\omega$$

の関係があるから，電気双極子モーメント

$$\mathbf{P}=e\mathbf{r} \tag{18.15}$$

を用いれば，

$$(p_\alpha)_{n'n}=\frac{-mi\omega(P_\alpha)_{n'n}}{e}$$

で，（18.14）は

$$\frac{\omega^3 d\Omega}{2\pi\hbar c^3}|(P_\alpha)_{n'n}|^2 \tag{18.16}$$

と書かれる．ただし

$$P_\alpha=\mathbf{P}\mathbf{e}_\alpha=P_x\alpha+P_y\beta+P_z\gamma$$

（α,β,γ は $\mathbf{e}_\alpha$ の方向余弦），

$$(P_\alpha)_{n'n}=(P_x)_{n'n}\alpha+(P_y)_{n'n}\beta+(P_z)_{n'n}\gamma,$$

従って，

$$|(P_\alpha)_{n'n}|^2=|(P_x)_{n'n}|^2\alpha^2+|(P_y)_{n'n}|^2\beta^2+|(P_z)_{n'n}|^2\gamma^2$$

$$+\{\overline{(P_x)_{n'n}}(P_y)_{n'n}+\overline{(P_y)_{n'n}}(P_x)_{n'n}\}\alpha\beta$$
$$+\{\overline{(P_y)_{n'n}}(P_z)_{n'n}+\overline{(P_z)_{y'n}}(P_y)_{n'n}\}\beta\gamma$$
$$+\{\overline{(P_z)_{n'n}}(P_x)_{n'n}+\overline{(P_x)_{n'n}}(P_z)_{n'n}\}\gamma\alpha$$

である．(18.16) を $d\Omega$ につき積分し，さらに二重の偏り $\mathbf{e}_\alpha(\alpha,\beta,\gamma)$, $\mathbf{e}_{\alpha'}(\alpha'\beta'\gamma')$ （$\mathbf{e}_\alpha\mathbf{e}_{\alpha'}=0$）の状態についての和をとれば，$\mathbf{k}$ の方向余弦を λ,μ,ν として，

$$\int(\alpha^2+\alpha'^2)d\Omega=\int(1-\lambda^2)d\Omega=4\pi\left(1-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}\pi,\ \cdots,\ \cdots$$
$$\int(\alpha\beta+\alpha'\beta')d\Omega=-\int\lambda\mu d\Omega=0,\ \cdots,\ \cdots$$

であるから，〈粒子が $n\to n'$ の遷移をなす際における自然放出の確率

$$A_{n\to n'}=\frac{4\omega^3}{3\hbar c^3}|\mathbf{P}_{n'n}|^2=A_{n'\to n} \tag{18.17}$$

を得る〉．ここに

$$|\mathbf{P}_{n'n}|^2=|(P_x)_{n'n}|^2+|(P_y)_{n'n}|^2+|(P_z)_{n'n}|^2 \tag{18.18}$$

である．

$A_{n\to n'}$ を〈Einstein の自然放出（確率）係数〉と呼ぶ．粒子が $N(\geq 2)$ 個ある場合には，その座標を $\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2,\cdots,\mathbf{r}_N$, 電荷を e_1, e_2, $\cdots$, e_N とし，

$$\mathbf{P}=e_1\mathbf{r}_1+e_2\mathbf{r}_2+\cdots+e_N\mathbf{r}_N \tag{18.19}$$

とすれば，粒子と輻射場の相互作用は各粒子ににつき加算的であるから，(18.17) がそのまま成り立つ，この場合には n, n' は N 個の粒子より成る系，例えば原子，分子または結晶などの定常状態を表わす．以下このような多電子系を原子という言葉で代表させることにしよう．

定常状態 n, n' が，m, m' で区別されるような縮重を持つときには，あらゆる遷移 $m\to m'$ についての和をとり，これを最初の状態について平均したものが求める確率である．よって状態 n の縮重度あるいは重率を g_n とすれば，(18.17) において

$$|\mathbf{P}_{n'n}|^2=\frac{1}{g_n}\sum_{m',m}|\mathbf{P}_{m'm}|^2 \tag{18.20}$$

としなければならない．

光子はエネルギー $\hbar\omega$ を持っているから，放出されるエネルギー，すなわち遷移 $n\to n'$ に対する光の強度は

$$S=\frac{4}{3}\frac{\omega^4}{c^3}|\mathbf{P}_{n'n}|^2 \tag{18.21}$$

で与えられる．この式を古典電磁気学における双極子からの輻射公式

$$S=\frac{1}{3}\frac{\omega^4}{c^3}\mathbf{P}^2 \tag{18.22}$$

と比較すると，双極子モーメント $\mathbf{P}$ が $2\mathbf{P}_{n'n}$ で置き換えられたことに当たっている．

このように光の強度は $|\mathbf{P}_{n'n}|^2$ に比例するから，遷移 $n\rightarrow n'$ に対応して光が放出されるためには $\mathbf{P}_{n'n}$ が 0 でないことを要する．これによって〈選択則〉が与えられる．すなわち Bohr の振動数則は放出される光の可能な振動数を与えるが，これで決定される振動数の光が必ずいつも実際に観測されるわけではない．事実 $n\rightarrow n'$ なる輻射的遷移が起こるのは行列成分 $\mathbf{P}_{n'n}$ が 0 でない場合に限られる．

上に述べたのは展開 $e^{i\mathbf{kr}}=1+i\mathbf{kr}+\cdots\cdot$ の第一項だけを取った〈電気双極子輻射〉であるが，実際は第 2 項以下の存在のため別種の輻射が起こる．第二項による輻射は〈電気四重極子輻射〉および〈磁気双極子輻射〉と呼ばれるものである．これらは電気双極子輻射に比してはるかに弱いものであるが，いわゆる〈禁制線〉，すなわち通常の電気双極子輻射の選択則で許されない遷移に相当するスペクトル線として，実際に観測される．

18-3 Planck の輻射公式　選択則に関しては後に詳しく記すこととし，遷移の問題を続けよう．一般に最初の状態 A において，存在する光子の数を $n_1, n_2, \cdots, n_\alpha\cdots\cdot$ とする．かつ輻射場は，振動数についても，また波数ベクトル，偏極の方向についても連続であるとすれば，各々の $\mathbf{k}_\alpha$, $\mathbf{e}_\alpha$ に対して（$\mathbf{k}_\alpha, \mathbf{e}_\alpha$ につき連続な）平均の光子数 $\bar{n}_\alpha$ が定まる[1]．

前と同様に計算して，粒子の状態の遷移 $n\rightarrow n'$ に対し，偏りが $\mathbf{e}_\alpha$, $\mathbf{k}_\alpha$ の方向が $d\Omega$ の範囲にある光子が放出，吸収される確率は，(18.10)，(18.14) 参照）単位時間につき，それぞれ

$$(\bar{n}_\alpha+1)\frac{e^2\omega\,d\Omega}{2\pi m^2\hbar c^3}|(p_\alpha)_{n'n}|^2, \tag{18.23}$$

$$\bar{n}_\alpha\frac{e^2\omega\,d\Omega}{2\pi m^2\hbar c^3}|(p_\alpha)_{n'n}|^2 \tag{18.24}$$

で与えられることがわかる．吸収の確率が存在する光子の $\bar{n}_\alpha$ 数に比例す

1）n_α は個々の α につき不規則な変化をするとしても $k\leq k_\alpha\leq k+dk$，で $\mathbf{k}_\alpha$ の方向が立体角 $d\Omega$ の中に含まれるような α の全体についての平均値をとれば，$\mathbf{k}$ 空間において $\bar{n}_\alpha$ は連続関数になるという意味である．n_α は 0 または正整数でその平均値は必らず実数であるから，これを $\bar{n}_\alpha$ と記しても共役複素数と誤まる恐れはあるまい．

ることは当然であるが，放出においても，$\bar{n}_\alpha=0$ とした自然放出の外に，(18.23) によれば存在する光子の数 $\bar{n}_\alpha$ に比例する放出確率のあることが知れる．これを〈強制〉あるいは〈誘導放出〉と呼び，輻射場の量子力学的取扱いができる以前に，Einstein により要請されたものであるが，古典的には理解にやや困難である．行列 $(p_\alpha)_{n'n}$ のエルミット性により〈強制放出 $n\to n'$ の確率は，逆の過程である吸収 $n'\to n$ の確率に等しい〉．輻射場が等方で，偏っていないときには，すなわち $\mathbf{k}_\alpha$ の方向分布が一様で，かつ $\mathbf{k}_\alpha$ に垂直な二つの偏りを持つ光子の数が平均的に言って相等しいときには，$n\rightleftarrows n'$ に対するあらゆる放出，吸収の確率は

$$(\bar{n}_\alpha+1)\,A_{n\to n'},\qquad \bar{n}_\alpha\,A_{n'\to n} \tag{18.25}$$

となる．Einstein に従ってこれらの確率を

$$A_{n\to n'}+u(\omega)B_{n\to n'},\qquad u(\omega)B_{n'\to n} \tag{18.26}$$

と書くことにしよう．ただし $u(\omega)d\omega$ は，ω と $\omega+d\omega$ の間の振動数を持った輻射場のエネルギー密度である．各々の固有状態のエネルギーが，$\bar{n}_\alpha\hbar\omega_\alpha$ であるから，(16.34) により，

$$u(\omega)d\omega=\frac{\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}\,\bar{n}_\alpha\hbar\omega \tag{18.27}$$

である．従って Einstein 係数 A, B の間には

$$\frac{A_{n\to n'}}{B_{n\to n'}}=\frac{u(\omega)}{\bar{n}_\alpha}=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3},\quad B_{n\to n'}=B_{n'\to n} \tag{18.28}$$

の関係がある．

輻射場に多数の原子があって，輻射場との間にエネルギーを交換しつつ〈平衡状態〉にあるとすれば，単位時間に $n\to n'$ の遷移をなす原子の数は，逆遷移 $n'\to n$ をなす原子の数に等しい．よって状態 n にある原子の数を N_n とすれば，

$$(A_{n\to n'}+u(\omega)B_{n\to n'})N_n=u(\omega)B_{n'\to n}N_{n'} \tag{18.29}$$

の関係が成り立つ．特に熱平衡の場合には，統計力学の教えるところによれば，κ を Boltzman 定数，T を絶対温度とし，N_n は

$$\exp(-E_n/\kappa T)$$

に比例する．よって，(18.29) の両辺を $B_{n\to n'}N_n$ で割れば，$E_n-E_{n'}=\hbar\omega$，および (18.28) の関係により，

$$\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3}=u(\omega)(\exp(\hbar\omega/\kappa T)-1),$$

従って，

$$u(\omega)=\frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3(\exp(\hbar\omega/\kappa T)-1)} \tag{18.30}$$

なる壁と熱平衡状態にある空洞の輻射密度の振動数分布を表わす，有名な〈Planck の熱輻射公式〉に導かれる．このようにして，Planck が暗黒の中から見出した一条の微光を頼りに，模索難行してたどりついた結果に，今日では量子力学のはっきりした大道を通って到着できるのである．

平衡状態の問題を離れて，$u(\omega)$ なる振動数分布を持った輻射エネルギー密度があるとき，(18.23) の関係を満足する光が $n'\to n$ の遷移により原子に吸収される過程に対する確率 w を求めよう． それは単位時間当たりに $\bar{n}_\alpha A_{n'\to n}$ (18.25) であるから，(18.26)，(18.27)，(18.17) を参照すれば，

$$w=\frac{\pi^2c^3}{\hbar\omega^3}u(\omega)A_{n\to n'}=\frac{4\pi^2}{3\hbar^2}u(\omega)|\mathbf{P}_{n'n}|^2 \tag{18.31}$$

となる．これに $\hbar\omega$ を乗じたものが単位時間に吸収される輻射エネルギーを表わす．

進行方向が一定な入射光に対しては，単位時間に進行方向に垂直な単位面積を通る入射光のエネルギー， すなわち強度 $I_\omega=cu(\omega)$ を用いることにすれば， 1個の原子により単位時間に吸収されるエネルギーとして

$$\frac{4\pi^2}{3\hbar c}I_\omega|\mathbf{P}_{n'n}|^2 \tag{18.32}$$

を得る．これに単位体積当たりの吸収原子数を掛けたものが， 強度 I_ω の光が単位長当たりに単位時間に吸収されるエネルギーを表わす．

演習問題 18

1 荷電調和振動子による，光の放出，吸収を論ぜよ．

2 光電効果， X 線の 制動輻射， 光による電離， 輻射を放出してのイオンの再結合などを取扱うのには，原子の始，終りの状態として，どういう状態を考えればよいか？

3 Compton 散乱を， 本節の方法で 取扱うとすれ， Rayleigh 散乱とどういう点で違うか？

4 自由電子が，光を放出，または吸収することは可能か？

5 2個の光子が，同時に放出，吸収される過程は，どういう近似で現われるか？

6 誘導放出を利用した 増幅装置として， メーザー (maser)，レーザー (laser) などが，今日では広く使われるようになっている．これに対しては，古典電磁気学に

よる説明がかなりよく通用するのはなぜか？

19　スペクトル線の幅

Bohr の振動数則によれば原子（分子または結晶等）の放出するスペクトル線は一定の振動数 $\omega_0=\dfrac{E_n-E_n'}{\hbar}$ を持った完全に幅のない鋭い線であるはずであるが，実際は ω_0 に極大を持ち，その両側にある有限の幅を持ったものが観測される．これは分光器の分解能にも関係し，またそのスリットの幅が有限なこと，発光原子が運動しているための Doppler 効果，ならびに他の原子の存在のため力場が乱されることによる圧力効果等の影響も考えられるが，これらの原因によるもの以外に各々の線につき特有の自然の幅が存在する．これに対する量子力学的説明は Weisskopf および Wigner により与えられた (1930).

19-1　光の強度分布　ここではその最も簡単な場合として，基底状態 $n=1$ に遷移が可能な，これに最も近い励起状態 $n=2$ からの共鳴線につき，その取扱い方を示そう．

この場合の最初と最終の状態は，それぞれ

$$\left.\begin{array}{l} A:\ n_2;\ 0,\ 0,\ \cdots,\ 0,\ \cdots\cdots \\ B_\alpha:n_1;\ 0,\ 0,\ \cdots,\ \underset{(\alpha)}{1},\ \cdots\cdots \end{array}\right\} \tag{19.1}$$

で示される．状態関数 $u(t)$ の ψ_A, $\psi_{B\alpha}$ による展開係数を

$$\left.\begin{array}{ll} c_0=a\exp(-iE_At/\hbar), & (E_A=E_2) \\ c_\alpha=b_\alpha\exp(-iE_Bt/\hbar), & (E_B=E_1+\hbar\omega_\alpha) \end{array}\right\} \tag{19.2}$$

とし， c_0, c_α 以外の展開係数を全部0にとれば，a, b_α は9に記したように，微分方程式

$$i\hbar\frac{da}{dt}=\sum_\alpha W_{0\alpha}b_\alpha\exp[i(\omega_0-\omega_\alpha)t], \tag{19.3}$$

$$i\hbar\frac{db_\alpha}{dt}=W_{\alpha0}a\exp[i(\omega_\alpha-\omega_0)t] \tag{19.4}$$

を満足する．ただし $W_{0\alpha}$ は状態 A と B_α との間の行列要素，$\hbar\omega_0=E_2-E_1$ は二つの原子準位の間のエネルギー差である．これを初期条件：

$$t=0 \text{ で }\quad a=1,\ b_\alpha=0 \tag{19.5}$$

に対して解くことが我々の問題である．

前節に用いた方法は，9 に述べたように，いつも $a=1$ として近似解を求めたもので，これは t が小さいときしか通用しない．言い換えれば自然放出の確率がごく小さい時間についてだけ成り立つ．ところが，線幅を問題にする際には相当長い時間，自然放出が大部分終った位の時間のことを考えなければならない．そのため，(19.5) に適合するような，状態 A の減少を考えて，

$$a=e^{-\gamma t/2} \tag{19.6}$$

と置く．これを (19.4) に代入すれば，

$$i\hbar\frac{db_\alpha}{dt}=W_{\alpha0}\exp\left[i(\omega_\alpha-\omega_0)t-\gamma t/2\right]$$

となるから，その解は，(19.5) を考慮して，

$$b_\alpha=W_{\alpha0}\frac{\exp\left[i(\omega_\alpha-\omega_0)t-\gamma t/2\right]-1}{\hbar(\omega_0-\omega_\alpha+i\gamma/2)} \tag{19.7}$$

で与えられる．これをさらに (19.3) に代入すれば，$W_{0\alpha}W_{\alpha0}=W_{\alpha0}\overline{W}_{\alpha0}=|W_{\alpha0}|^2$ であるから，

$$\frac{i\hbar\gamma}{2}=\sum_\alpha\frac{|W_{\alpha0}|^2(1-\exp\left[i(\omega_0-\omega_\alpha)t+\gamma t/2\right])}{\hbar(\omega_\alpha-\omega_0+i\gamma/2)} \tag{19.8}$$

を得る．空洞の体積 $V\to\infty$ の極限において，右辺の α についての和は連続的な振動数 ω，および波数ベクトルの方向に対する積分および二つの偏りの方向に対する和で置き換えられる．γ が小さければ，この積分に主なる寄与をするのは $\omega=\omega_0$ のごく付近に限られるから，$|W_{\alpha0}|$ および状態密度 $\rho(E)$ は $E_0=\hbar\omega_0$ の値を用いて積分記号の外へ括り出し，残りの $\omega=\omega_0$ の附近で急激な変化をする部分については，$\omega=\omega_0-\xi$ と置いて積分の限界を $-\infty$ から $+\infty$ にとることができる．そうすれば

$$\begin{aligned}&\lim_{N\to\infty}\int_{-N}^{N}\frac{1-e^{[i\xi+\gamma/2]t}}{-\xi+i\gamma/2}\,d\xi\\&=i\lim_{N\to\infty}\int_{-N}^{N}d\xi\int_0^t e^{[i\xi+\gamma/2]\tau}\,d\tau\\&=i\lim_{N\to\infty}\int_0^t e^{\gamma\tau/2}\,d\tau\int_{-N}^{N}e^{i\xi\tau}\,d\xi\\&=2i\lim_{N\to\infty}\int_0^t e^{\gamma\tau/2}\frac{\sin N\tau}{\tau}\,d\tau.\end{aligned}$$

Dirichlet の積分定理によれば，

$$\lim_{N\to\infty}\int_0^t f(\tau)\frac{\sin N\tau}{\tau}\,d\tau=\frac{\pi}{2}f(0)$$

であるから，上記の積分は πi となる．よって

$$\gamma=\frac{2\pi}{\hbar}\rho(E)\int|W_{\alpha 0}|^2 d\Omega=A_{2\to 1} \tag{19.9}$$

を得る[1]．ここに $A_{2\to 1}$ は $2\to 1$ に対する自然放出の確率（18.17）である（(18.12) 参照)．これは自然放出の確率が

$$-\frac{1}{|a|^2}\frac{d|a|^2}{dt}=\gamma$$

であることから当然の結果である．

放出される光の強度分布は状態 B_α に対する $|b_\alpha|^2$ で定まる．$t\gg 1/\gamma$ に対して，すなわち遷移が行なわれたことが，ほとんど確実である時刻には，

$$|b_\alpha|^2=\frac{|W_{\alpha 0}|^2}{\hbar}\frac{1}{(\omega_\alpha-\omega_0)^2+\gamma^2/4} \tag{19.10}$$

となる．これに光子のエネルギー $\hbar\omega$ をかけ進行方向，および偏りにつき積分すれば，光の強度分布則として，

$$I(\omega)d\omega=\hbar\omega\rho(E)d\omega\int|b_\alpha|^2 d\Omega$$

を得る．自然線幅は小さいものであるから，$I(\omega)$ が実際上 0 でないのは ω_0 のごく附近に限られる．よって（19.10）の分母の $\omega_\alpha=\omega$ 以外は $\omega_\alpha=\omega_0$ と置けば，(19.9) を用いて，

$$\begin{aligned}I(\omega)d\omega&=\frac{\gamma}{2\pi}\frac{\hbar\omega_0 d\omega}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma^2/4}\\&=\frac{\gamma}{2\pi}\frac{I_0 d\omega}{(\omega-\omega_0)^2+\gamma^2/4}\end{aligned} \tag{19.11}$$

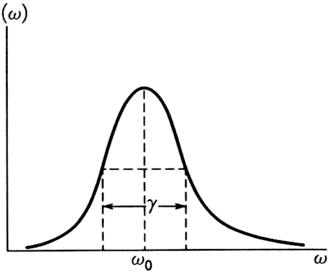
を得る．ここに $I_0=\hbar\omega_0$ は全強度 $\int_{-\infty}^{\infty}I(\omega)d\omega=I_0$ を表わす．$I(\omega)$ は $\omega=\omega_0$ の付近に極大を持つ曲線で表わされる（19-1 図）．そして極大の両側に大体 $(\omega-\omega_0)^{-2}$ で，誤差分布などに比べてかなり緩やかに減少する．$\omega=\omega_0\pm\gamma/2$ で強度が半分になるので，γ をもってスペクトル線の自然線幅を表わす目安とすることができる〈半値幅〉．

1)　$$\int_{-\infty}^{\infty}f(x_0+\xi)\frac{1-e(i\xi+\gamma/2)t}{-\xi+i\gamma/2}d\xi=\frac{i\pi}{2}\left\{f(x_0+\infty)+f(x_0-\infty)\right\}$$
であるから，(19.8) をまともに計算して，$\rho(E)$ が ω^2 に比例すれば収束が問題になる．ここでやったのは疑義のある高エネルギーの部分を除いて，積分から必要な部分だけをひき出したことになっている．

19–2 自然線幅と不確定関係 自然線幅と遷移確率の関係は Heisenberg の不確定関係 8-a から理解することができる．原子の励起状態 2 の平均寿命として，遷移確率の逆数 $1/\gamma$ を取ることにすれば，励起状態のエネルギーは

$$\Delta E \Delta t \sim \Delta E/\gamma \sim \hbar$$

の程度の精度 ΔE でしか定まらない．従って励起状態のエネルギーは $\Delta E \sim \hbar\gamma$ の程度不定であるから，放出される光の振動数も $\Delta\omega \sim \Delta E/\hbar = \gamma$ 程度の幅を持つわけである．普通の原子では，励起状態の平均寿命は $10^{-8} \sim 10^{-9}$sec の程度である．



19–1 図

任意の準位の間の遷移に関する強度分布の問題も，同様に取扱えるが，計算は大分めんどうになる．結果は上記の平均寿命が有限のため，準位が幅を持つとしたのと同じことになる．すなわち準位 n から自然放出により移り得る準位 m への遷移確率 $A_{n\to m}$ の和が，状態 n にある原子の平均寿命の逆数であるから，不確定関係により

$$\gamma = \sum_m A_{n\to m} + \sum_{m'} A_{n'\to m'} \tag{19.12}$$

が遷移 $n \to n'$ に際し放出される光の線幅を表わす．ただし m, m' はそれぞれ状態 n, n' から遷移の可能な，これよりエネルギーの低い定常状態を表わす．(19.12) は，問題となる準位のエネルギー差の中に等しいか，あるいは，ほとんど等しいものがあるときには，そのままで成り立たなくなるが，そのことはここでは触れないでおく．

演習問題 19

1 光の放出に際して，光子は $\hbar\mathbf{k}$ の運動量をもって飛び出す．従って原子はその反動を受ける．この効果による放出光の振動数の変化はどれほどか？ γ 線が原子核から放出されるときには，どの程度の変化が期待されるか？

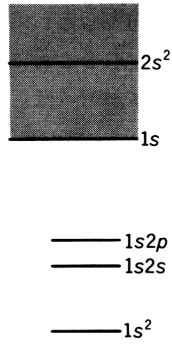
2 原子による光の放出が大体励起状態の寿命 $T=1/\gamma$ の間に終るとすれば，それは平面波のように無限に長いものでなく，cT 程度の長さになる．従って，純粋な単光色ではあり得ず，振動数はいくらかの幅を持つ．この考えからスペクトル線の幅を求めよ．(Fourier 積分を用いよ.)

3 19–1 図は，振動数 ω_0 の振動子に，速度に比例する抵抗が働く場合，外か

らの $A\sin\omega t$ の力の作用による強制振動の共鳴曲線と同形であることを示せ．

4　He 原子の，２個の電子が励起された状態 $2s^2$, $2s\,2p$, $2p^2$ などは He の電離エネルギーの上（He^+ の $1s$ と連続エネルギーの１個の電子）にある（19-2 図）．これらの励起状態のエネルギーに近い電子を He^+ に当てて散乱させるとき，その散乱断面積はどういうようになると思われるか？

5　Cu の $3d^9\,4s\,5s$ の準位は，Cu^+ $3d^{10}$ の基底状態より上にある．（Cu の連続準位の中にある．）こういう準位から，Cu の束縛準位への遷移の際のスペクトル線につき，どういうことが予期されるか？



19-2 図

6　原子２個の系の断熱近似による電子準位 $V(R)$ は 10 に記したように，原子間の距離によって変わる．高圧（密度が大）の気体の発光スペクトルは，この影響で幅を持つことを定性的に説明せよ．

7　Doppler 効果による振動数の変化は

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0}=\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0}=\frac{v\cos\theta}{c}=\frac{u}{c}$$

（$u=v\cos\theta$ は観測方向への速度成分）で与えられる．気体論によれば，u と $u+du$ の間の速度を持つ確率は（Maxwell 分布）

$$dw=\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\,e^{-\beta u^2}du,\quad \beta=\frac{\mu}{2RT}$$

（μ は分子量，R は気体定数，T は絶対温度）である．Doppler 効果によるスペクトル線の強度分布を求めよ．半値幅を等しくして，これと自然線幅とを図示して，その違いを示せ．

20　選択則および強度則

20-1　電気双極子輻射に対する選択則　荷電粒子系の定常状態 n から n' への遷移に際し，電気双極子輻射の形で放出される光の強度は (18.21) で与えられるから，選択則は $|\mathbf{P}_{n'n}|^2$ が 0 でないという条件によって定まる．原子の場合につきこの条件を求めてみよう．

中心対称力場における電子系の定常状態においてはその全角運動量の大きさ $\mathbf{J}^2$，およびその z 成分 J_z が一定値を取る．すなわち各々の定常状態には一定の $\mathbf{J}$ および J_z の値 J, M（$|M|\leq J$）が対応する．ただし $\mathbf{J}$ は軌道角運動量およびスピンの合成ベクトルである：

$$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S},\quad \mathbf{L}=\sum \mathbf{l}_k,\quad \mathbf{S}=\sum \mathbf{s}_k.$$

そこでまず J に対する選択則，言い換えればどのような状態 J, J' の間で

$$\mathbf{P}=-e\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}=\sum \mathbf{r}_k \tag{20.1}$$

の行列成分が 0 でないかを求めよう．ここに $e_1=e_2\cdots=e_N=-e$ は電子の電荷を表わす．

それには $\mathbf{J}$ と $\mathbf{r}$ との交換関係が基になる．各粒子の軌道運動量 $\mathbf{l}_k$ と座標 $\mathbf{r}_k$ との交換関係はすでに求めてある：5-4．$\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$ の中，スピン $\mathbf{S}$ と座標 $\mathbf{r}_k$ とはもちろん交換可能であり，また $\mathbf{L}=\sum \mathbf{l}_j$ の中で $\mathbf{r}_k$ と交換可能でないのは $\mathbf{l}_k$ だけである：

$$[\mathbf{J}, \mathbf{r}_k]=[\mathbf{L}, \mathbf{r}_k]=[\mathbf{l}_k, \mathbf{r}_k].$$

従って，

$$[\mathbf{J}, \mathbf{r}]=\sum[\mathbf{J}, \mathbf{r}_k]=\sum[\mathbf{l}_k, \mathbf{r}_k]$$

であるから，$\mathbf{J}$ と $\mathbf{r}$ との交換関係は（5-4 参照）

$$\left.\begin{array}{lll} [J_x, x]=0, & [J_x, y]=i\hbar z, & [J_x, z]=-i\hbar y, \\ [J_y, x]=-i\hbar z, & [J_y, y]=0, & [J_y, z]=i\hbar x, \\ [J_z, x]=i\hbar y, & [J_z, y]=-i\hbar x, & [J_z, z]=0 \end{array}\right\} \tag{20.2}$$

となる[1)]．これから，(5.8)，(20.2) により，

$$\begin{aligned} [J_x{}^2, x]&=0, \\ [J_y{}^2, x]&=J_y[J_y, x]+[J_y, x]J_y \\ &=-i\hbar(J_y z+zJ_y) \\ &=-i\hbar(2J_y z-i\hbar x), \\ [J_z{}^2, x]&=J_z[J_z, x]+[J_z, x]J_y \\ &=i\hbar(J_z y+yJ_z) \\ &=i\hbar(2J_z y+i\hbar x), \\ [\mathbf{J}^2, x]&=2i\hbar(J_z y-J_y z+i\hbar x) \end{aligned} \tag{20.3}$$

を得る．(20.2) により，これはまた

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, x]&=2i\hbar(J_z y-zJ_y) \\ &=2i\hbar(yJ_z-J_y z) \end{aligned}$$

とも書かれる．同様にして，$\mathbf{J}^2$ と y, z との交換関係：

$$\left.\begin{aligned} [\mathbf{J}^2, y]&=2i\hbar(zJ_x-J_z x), \\ [\mathbf{J}^2, z]&=2i\hbar(J_y x-yJ_x) \end{aligned}\right\} \tag{20.4}$$

が得られる．(20.3) からさらに次の関係を得る：

---

1) x, y, z のかわりに J_x, J_y, J_z と置けばこの交換関係は (5.15) と一致する．一般に座標変換に際して x, y, z と同様の変換をなす量 v_x, v_y, v_z すなわちベクトルの三つの成分はこれと同一の交換関係を満足する．

$$[\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, x]] = 2i\hbar\{[\mathbf{J}^2, J_z y] - [\mathbf{J}^2, J_y z] + i\hbar[\mathbf{J}^2, x]\}. \quad (20.5)$$

5-b により $\mathbf{J}^2$ と J_x, J_y, J_z とは可換であるから，(20.4) により，

$$[\mathbf{J}^2, J_z y] = J_z[\mathbf{J}^2, y] = 2i\hbar J_z(zJ_x - J_z x),$$

$$[\mathbf{J}^2, J_y z] = J_y[\mathbf{J}^2, z] = 2i\hbar J_y(J_y x - yJ_x)$$

これらを (20.5) に代入し，$-4\hbar^2 J_x x J_x = -4\hbar^2 J_x{}^2 x$ を加減すれば，

$$\begin{aligned}[\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, x]] &= -4\hbar^2\{(J_x x + J_y y + J_z z)J_x - (J_x{}^2 + J_y{}^2 + J_z{}^2)x\} \\ &\quad -2\hbar^2(\mathbf{J}^2 x - x\mathbf{J}^2) \\ &= -4\hbar^2(\mathbf{J}\mathbf{r})J_x + 2\hbar^2(\mathbf{J}^2 x + x\mathbf{J}^2)\end{aligned}$$

を得る．一方

$$\begin{aligned}[\mathbf{J}^2, [\mathbf{J}^2, x]] &= [\mathbf{J}^2, (\mathbf{J}^2 x - x\mathbf{J}^2)] \\ &= \mathbf{J}^4 x - 2\mathbf{J}^2 x \mathbf{J}^2 + x\mathbf{J}^4\end{aligned}$$

であるから，これから次の結果が得られる：

$$\mathbf{J}^4\mathbf{r} - 2\mathbf{J}^2\mathbf{r}\mathbf{J}^2 + \mathbf{r}\mathbf{J}^4 = 2\hbar^2(\mathbf{J}^2\mathbf{r} + \mathbf{r}\mathbf{J}^2) - 4\hbar^2(\mathbf{J}\mathbf{r})\mathbf{J}. \quad (20.6)$$

ところで，

$$J_x(\mathbf{J}\mathbf{r}) = J_x(J_x x + J_y y + J_z z)$$

において，

$$\begin{aligned}J_x J_x x &= J_x x J_x, \\ J_x J_y y &= J_y J_x y + i\hbar J_z y \\ &= J_y y J_x + i\hbar J_y z + i\hbar J_z y, \\ J_x J_z z &= J_z J_x z - i\hbar J_y z \\ &= J_z z J_x - i\hbar J_z y - i\hbar J_y z\end{aligned}$$

であるから，

$$J_x(\mathbf{J}\mathbf{r}) = (J_x x + J_y y + J_z z)J_x = (\mathbf{J}\mathbf{r})J_x,$$

すなわち

$$\mathbf{J}(\mathbf{J}\mathbf{r}) = (\mathbf{J}\mathbf{r})\mathbf{J}$$

であって，$\mathbf{J}\mathbf{r}$ は $\mathbf{J}$ と可換である．従って $\mathbf{J}\mathbf{r}$ は $\mathbf{J}^2, J_z$ と同時に確定値を持ち，その行列成分は J, M につき対角形である．

そこで状態 J, M と J', M' ($J' \neq J$) の間の (20.6) の行列成分を作ってみると，右辺第二項は消えるから

$$\begin{aligned}&\hbar^4\{J^2(J+1)^2\mathbf{r}_{JM,J'M'} - 2J(J+1)\mathbf{r}_{JM,J'M'}J'(J'+1) \\ &\qquad + \mathbf{r}_{JM,J'M'}J'^2(J'+1)^2\} \\ &= 2\hbar^4\{J(J+1)\mathbf{r}_{JM,J'M'} + \mathbf{r}_{JM,J'M'}J'(J'+1)\}\end{aligned}$$

となる．左辺において

$$J^2(J+1)^2-2J(J+1)J'(J'+1)+J'^2(J'+1)^2$$
$$=\{J(J+1)-J'(J'+1)\}^2$$
$$=(J-J')^2(J+J'+1)^2,$$

右辺において

$$2\{J(J+1)+J'(J'+1)\}$$
$$=(J+J'+1)^2+(J-J')^2-1$$

であるから，上の式は

$$\{(J-J')^2(J+J'+1)^2-(J+J'+1)^2-(J-J')^2+1\}\mathbf{r}_{JM,J'M'}=0.$$

すなわち

$$\{(J+J'+1)^2-1\}\{(J-J')^2-1\}\mathbf{r}_{JM,J'M'}=0$$

となる．これから $\mathbf{r}_{JM,J'M'}$ が 0 でないためには

$$(J+J'+1)^2-1=0,$$
$$(J-J')^2-1=0$$

のいずれかが成り立たなければならないことがわかる．第一の可能性は $J+J'=0$ または -2 となって，$J\neq J'$；$J,\ J'\geq 0$ では満たされない．よって第二の場合から，$J-J'=\pm1$ を得る．従って $J'\neq J$ の場合の J に対する選択則は

$$\Delta J=J'-J=\pm1$$

である．

$J'=J$ のときには，(20.6) は

$$\hbar^2 J(J+1)\mathbf{r}_{JM,JM'}=(\mathbf{Jr})_{JM,JM}\mathbf{J}_{JM',JM'} \qquad (20.7)$$

となる．よって $J\neq0$ であれば，$\mathbf{Jr}$ の行列成分が 0 である特別の場合を除き，$\mathbf{r}_{JM,JM'}$ は一般に 0 でない．

最後に $J'=J=0$ のときには，次に述べる M の選択則から $x\pm iy$ の行列成分が 0 になる．ところが中心力場においては $\langle x\rangle=\langle y\rangle=\langle z\rangle$ であるから，z の行列成分も 0 になる．従って光の放出を伴なう $0\rightarrow0$ の遷移は存在しない．

以上を総合して，〈内量子数 J に対する

$$\Delta J=0,\ \pm1,\quad \text{ただし}\ 0\rightarrow0\ \text{を除く} \qquad (20.8)$$

なる選択則が得られる〉．

磁気量子数 M に対する選択則はもっと容易に求められる．(20.2) から

$$[J_z,\ x\pm iy]=[J_z,\ x]\pm i[J_z,\ y]$$
$$=i\hbar y\pm\hbar x=\pm\hbar(x\pm iy)$$

であるから,

$$M\hbar(x\pm iy)_{JM,J'M'}-(x\pm iy)_{JM,J'M'}M'\hbar=\pm\hbar(x\pm iy)_{JM,J'M'},$$

すなわち

$$(M-M'\mp1)(x\pm iy)_{JM,J'M'}=0$$

を得る．従って $(x\pm iy)_{JM,J'M'}$ が 0 でないのは,

$$\varDelta M=M'-M=\mp1 \tag{20.9}$$

のときに限る．次に z は J_z と可換であるから, $z_{JM,J'M'}$ は $M'=M$ 以外の場合は 0 である．よって M に対する選択則として

$$\varDelta M=M'-M=0,\ \pm1 \tag{20.10}$$

が得られる．

20-2 強度則　これらの可能な遷移に対して放出される光の強度を求めることは, $J, M; J', M'$ の状態の状態関数を知らなければならないが, その中で量子数 M に関係した部分はこれに無関係に定まる．これはやは

20-1 表

	$J\to J-1$	
$(x+iy)$	$(M\to M-1)$	$-\sqrt{(J+M)(J+M-1)}$
$(x-iy)$	$(M\to M+1)$	$\sqrt{(J-M)(J-M-1)}$
z	$(M\to M)$	$\sqrt{(J+M)(J-M)}$
	$J\to J$	
$(x+iy)$	$(M\to M-1)$	$\sqrt{(J+M)(J-M+1)}$
$(x-iy)$	$(M\to M+1)$	$\sqrt{(J-M)(J+M+1)}$
z	$(M\to M)$	M
	$J\to J+1$	
$(x+iy)$	$(M\to M-1)$	$\sqrt{(J-M+1)(J-M+2)}$
$(x-iy)$	$(M\to M+1)$	$-\sqrt{(J+M+1)(J+M+2)}$
z	$(M\to M)$	$\sqrt{(J+M+1)(J-M+1)}$

り交換関係を基にして計算できるが, かなり煩雑である．選択則の場合にもそうであるが, これらの計算は回転群の表現論を用いることにすればはるかに容易に一般的結論が得られるから, ここには途中の計算を省略して最後の結果だけを次の表に記しておくにとどめる．ここに与えてあるのは行列成分の M による部分だけで, 実際の $\mathbf{r}$ の行列成分は, 各々の遷移

$J \to J'$ に対して，共通な J, J'（およびその他の量子数）による因数がこれに乗ぜられる．

最後に原子に対する選択則をもう一つ附け加えておこう．それは状態の〈奇偶性〉に関するものである．中心力場においては，原点に関する反転：$\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ $(x \to -x, y \to -y, z \to -z)$ に対して力場の様子に変わりがない．あるいは $\mathbf{r} \to -\mathbf{r}$ の演算子を I とすれば，これはハミルトニアン H，ならびに角運動量 $\mathbf{L}$ と交換可能である．この演算子によって，状態関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)$ は

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) \to I\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N) = \psi(-\mathbf{r}_1, -\mathbf{r}_2, \cdots, -\mathbf{r}_N)$$

に変わる．定常状態 ψ は

$$I\psi = \varepsilon\psi$$

なる固有値問題の固有関数になっている．これにさらに I を施せば，I^2：$\mathbf{r} \to \mathbf{r}$ であるから，

$$I^2\psi = \psi = \varepsilon^2\psi$$

となり，固有値 ε が ± 1 であることがわかる．$\varepsilon = +1$ のものを偶，$\varepsilon = -1$ のものを奇の状態といい，ε のことを〈反転指標〉と呼ぶ．

原子の定常状態は一定の反転指標，すなわち定まった奇偶性を持っている．分光学では準位の奇偶性を表わすのに，奇状態の準位記号の右肩に円を附けて $^3P^\circ$ のように表わしている．

定常状態 n, n' の間の遷移に相当する $\mathbf{r} = \sum_k \mathbf{r}_k$ の行列成分

$$\mathbf{r}_{n'n} = \int \bar{\psi}_{n'} \mathbf{r} \psi_n dV \qquad dV = dV_1 \cdots dV_N$$

において，積分変数 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$ に反転を行なえば

$$\mathbf{r}_{n'n} = -\int I\bar{\psi}_{n'} \mathbf{r} I\psi_n dV = -\varepsilon_{n'}\varepsilon_n \mathbf{r}_{n'n}$$

となるから[1]，$\mathbf{r}_{n'n} \neq 0$ であるためには $\varepsilon_n\varepsilon_{n'} = -1$，すなわち $\varepsilon_{n'} = 1$, $\varepsilon_n = -1$ かまたは $\varepsilon_{n'} = -1$, $\varepsilon_n = 1$ でなければならない．よって，〈反転指標に対する選択則〉として

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_n = \pm 1, \tag{20.11}$$

あるいは遷移は奇 → 偶，または偶 → 奇の状態の間で可能であるという

1) $\int_{-\infty}^{\infty} \cdots dx_k \cdots = \int_{\infty}^{-\infty} \cdots (-dx_k) \cdots = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots dx_k \cdots$

〈Laporte の法則〉が得られる．

以上の選択則は，いずれも必要条件として求めたものであるから，これに合致した遷移に相当するものでも，$\mathbf{r}$ の行列成分が 0 であったり，また非常に小さかったりして，観測されないことがあることは言うまでもない．またこれらの選択則は，完全に中心対称な力場における原子の電気双極子輻射に対して成り立つものであるから，他の原子の生ずる力場により中心対称性が破られる場合，あるいは電気双極子以外の輻射を考えれば，これが成り立たなくなる．選択則に合う遷移に相当するスペクトル線を〈許された線〉，そうでないものを〈禁制線〉というが，これは近似的の名称にすぎない．

なお原子核のスピン $\mathbf{I}$ をも考慮に入れれば，$\mathbf{F}=\mathbf{J}+\mathbf{I}$ の値 F が定常状態の指定に用いられる量子数であるから，厳密に成り立つ選択則としては，

$$\Delta F=0,\ \pm 1 \qquad (0\rightarrow 0 \text{ は除く})$$

をあげるべきである．しかし前に求めた選択則は角運動量と座標との交換関係を基にしているから，J が近似的に定常状態の指定に用いられるときには，同程度の近似で (20.8) が成り立つ．同じようなことがスピンの影響を省略した場合の $\mathbf{L}$ についても言える．よって (L,S) 結合の場合には

$$\Delta L=0,\ \pm 1 \qquad (0\rightarrow 0 \text{ を除く}) \tag{20.12}$$

という L に対する選択則が近似的に成り立つ．$\mathbf{S}$ に関しては，スピン関数の直交性により，S の値の異なる状態の間での $\mathbf{r}$ の行列成分は 0 であるから，

$$\Delta S=0 \tag{20.13}$$

が (L,S) 結合における S に関する選択則である．実際には完全な (L,S) 結合の場合は存在しないから，$\Delta S\neq 0$ の線も観測される．このような線を intercombination line と呼んでいる．

特に一電子問題でスピンを省略した場合には $\mathbf{J}$ のかわりに $\mathbf{l}=\mathbf{r}\times\mathbf{p}$ を用いれば，交換関係を考慮しても，恒等的に

$$l_x x+l_y y+l_z z=\mathbf{l}\mathbf{r}=0$$

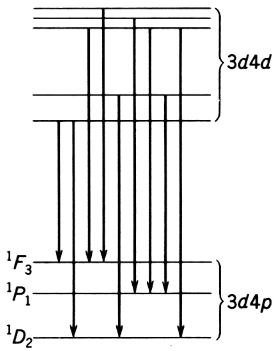
であるから，(20.7) により，$\mathbf{r}_{lm,lm'}=0$ である．よって方位量子数 l に関する選択則は

$$\Delta l=\pm 1 \tag{20.14}$$

で $\Delta l=0$ は禁止される．

演習問題 20

1 20-1 図は ScII(基底配置は $3d4s$)の一重系(singlet system)で，下の準位は $3d\,4p$，上の準位は $3d\,4d$ から生ずる．矢で示した遷移に相当するスペクトル線が観測されている．上の準位 L, S, J のを定めよ．(ただし遷移はすべて電気双極子である．)



20-1

2 17 問題 5，$^3P_{0,1,2}\rightarrow{}^3S_1$ の遷移の Zeeman 効果で観測されるスペクトル線はどういうものになるか？

3 同一電子配置から生ずる準位(例えば $2p^2$ から生ずる $^3P, {}^1D, {}^1S$)の間の遷移が禁止されるのはなぜか？

4 原子分子の振動項(調和振動子として近似する)，回転項の選択則を求め，回転スペクトル，振動スペクトルの構造がどうなるかを示せ．(permanent dipole moment を持つ分子，例えば HCl と，そうでない分子，例えば Cl_2 とではどういう違いがあるか？)

21 光の散乱

本節では光が荷電粒子系，例えば原子に当たって散乱される場合のことを考えよう．この場合には，一般に原子が $n\rightarrow n'$ なる遷移を行なうと共に，光子も波動ベクトル，偏りの異なったものに変ずるから，はじめの状態，終りの状態はそれぞれ

$$\left.\begin{aligned} &A:\ n\ ;n_1,\cdots,n_\alpha,\qquad\ \ \cdots,n_\beta,\qquad\ \cdots\cdots\\ &B:\ n';n_1,\cdots,n_\alpha-1,\cdots,n_\beta+1,\cdots\cdots \end{aligned}\right\}\tag{21.1}$$

であって，状態 α の光子が 1 個消滅して，状態 β の光子が 1 個新たに発生する過程に当たる．従って前節の近似では $W_{BA}=0$ で，その確率は 0 となるから，これを求めるには摂動論の近似を第二次まで進めなければならない．

21-1 遷移確率

21-1 遷移確率 状態関数 u を，状態 $A, B, \cdots\cdots$ の固有関数系 $\psi_A\exp(-i\omega_A t)$, $\psi_B\exp(-i\omega_B t)$, $\cdots\cdots$ $(\omega_A=E_A/\hbar,\ \omega_B=E_B/\hbar,\ \cdots\cdots)$ で展開した係数を $a_A, a_B, \cdots\cdots$ とすれば，これらは微分方程式

$$-\frac{1}{i}\frac{da_N}{dt}=\frac{\varepsilon}{\hbar}\sum_M V_{NM}a_M \exp[i(\omega_N-\omega_M)t] \qquad (21.2)$$

を満足する（9 参照）．ただし $M=A, B, \cdots\cdot$ で，εV_{NM} は摂動エネルギー εV の状態 N, M の間の行列成分を表わす．この方程式の初期条件：

$$a_A=1,\quad a_B=\cdots=0 \qquad (21.3)$$

に対する第一近似解は (9.29)：

$$a_A=1,\quad a_M=\frac{\varepsilon V_{MA}}{\hbar}\frac{\exp[i(\omega_M-\omega_A)t]-1}{\omega_A-\omega_M} \qquad (21.4)$$
$$(M\neq A)$$

で与えられることはすでに記した．これを（21.2）の右辺に代入することにより，第二近似における変化が求められる．状態 B に対しては $V_{BA}=0$ であるから，a_B を定める方程式は

$$-\frac{1}{i}\frac{da_B}{dt}=\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\sum_M\frac{V_{BM}V_{MA}}{\omega_A-\omega_M}$$
$$\cdot\{\exp[i(\omega_B-\omega_A)t]-\exp[i(\omega_B-\omega_M)t]\} \qquad (21.5)$$

となり，右辺の $\sum_M$ は，今度は A を除いた状態 M について加えることとなる．これを積分して，初期条件（21.3）を考慮すれば，

$$a_B=\frac{\varepsilon^2}{\hbar^2}\sum_M\frac{V_{BM}V_{MA}}{\omega_A-\omega_M}\left\{\frac{\exp[i(\omega_B-\omega_A)]t-1}{\omega_A-\omega_B}\right.$$
$$\left.-\frac{\exp[i(\omega_B-\omega_M)t]-1}{\omega_B-\omega_M}\right\} \qquad (21.6)$$

を得る．

散乱の問題では，$\varepsilon V=W=(e/mc)\mathbf{pA}$ に対して，W_{BM}, W_{MA} が 0 でない‘中間状態’M は

$$C: m\ ;\ n_1, \cdots, n_\alpha-1, \cdots, n_\beta, \cdots\cdot$$
$$D: m'\ ;\ n_1, \cdots, n_\alpha, \cdots, n_\beta+1, \cdots\cdot$$

の二つに限られる．これらに対しては，（18.10）により，

$$\left.\begin{aligned} W_{BC}W_{CA}&=\frac{e^2}{m^2}\frac{2\pi\hbar}{V}\sqrt{\frac{n_\alpha(n_\beta+1)}{\omega_\alpha\omega_\beta}}(p_\beta)_{n'm}(p_\alpha)_{mn},\\ W_{BD}W_{DA}&=\frac{e^2}{m^2}\frac{2\pi\hbar}{V}\sqrt{\frac{n_\alpha(n_\beta+1)}{\omega_\alpha\omega_\beta}}(p_\alpha)_{n'm'}(p_\beta)_{m'n} \end{aligned}\right\} \qquad (21.7)$$

である．

摂動論の第二近似に進んで，$\varepsilon^2=e^2/c^2$ の程度の量までを考えるときに

は，上記のほかに前節では省略した（17.10）の $\mathbf{A}^2$ を含む項

$$\varepsilon^2 V' = W' = \frac{e^2}{2mc^2}\mathbf{A}^2$$

をも考慮に入れる必要がある．$\mathbf{A}$ に（16.13）を代入した

$$\mathbf{A}^2 = \frac{\hbar}{2}\sum_{\alpha,\beta}\frac{1}{\sqrt{\omega_\alpha\omega_\beta}}(a_\alpha\mathbf{A}_\alpha + a_\alpha{}^\dagger\mathbf{A}_\alpha)(a_\beta\mathbf{A}_\beta + a_\beta{}^\dagger\mathbf{A}_\beta)$$

の中で，$B \to A$ ($n_\alpha - 1 \to n_\alpha$, $n_\beta + 1 \to n_\beta$) に相当する 行列成分を与えるのは $a_\alpha{}^\dagger a_\beta$ を含む項であるから，

$$\varepsilon^2 V'_{BA} = W'_{BA} = \frac{e^2}{2mc^2}\frac{\hbar}{2\sqrt{\omega_\alpha\omega_\beta}}(a_\alpha{}^\dagger a_\beta)\int\bar{\psi}_n\mathbf{A}_\alpha\mathbf{A}_\beta\psi_n dV$$

$$= \frac{e^2}{mc^2}\frac{2\pi c^2\hbar}{V}\sqrt{\frac{n_\alpha(n_\beta+1)}{\omega_\alpha\omega_\beta}}\mathbf{e}_\alpha\mathbf{e}_\beta$$

$$\cdot\int\bar{\psi}_{n'}\exp[i(\mathbf{k}_\beta - \mathbf{k}_\alpha)\mathbf{r}]\psi_n\, dV \qquad (21.8)$$

である．ここで前と同じく原子の寸法 a が波長 λ に比べて小さいと仮定すれば，$\psi_n(\mathbf{r}), \psi_{n'}(\mathbf{r})$ が事実上 0 と異なる範囲で $\exp[i(\mathbf{k}_\beta - \mathbf{k}_\alpha)\mathbf{r}] = 1$ としてよいから，偏り $\mathbf{e}_\alpha$ と $\mathbf{e}_\beta$ の間の角を $\theta_{\alpha\beta}$ として，

$$\varepsilon^2 V'_{BA} = W'_{BA} = \frac{2\pi e^2\hbar}{mV}\sqrt{\frac{n_\alpha(n_\beta+1)}{\omega_\alpha\omega_\beta}}\cos\theta_{\alpha\beta}\cdot\delta_{n'n} \qquad (21.9)$$

となる．これを考慮に入れて

$$\frac{\varepsilon^2}{\hbar}V'_{BA}\exp[i(\omega_B - \omega_A)t]$$

を（21.5）の右辺に付け加えれば，（21.6）の右辺に

$$\frac{W'_{BA}}{\hbar}\frac{\exp[i(\omega_B - \omega_A)t] - 1}{\omega_A - \omega_B} \qquad (21.10)$$

が付け加わる：

これを連続的に存在する最終状態 B につき加え合わせて，単位時間における遷移確率 $w_{nn'}$ を求め得ることは前と同様である．結果は前にも述べたように $E_B = E_A$ に近い状態への転移，すなわちエネルギー保存則の成り立つ場合に対応するものがほとんど全部を占める．従って（21.6）で $\omega_A - \omega_B$ を分母に含まない第2項の和は第1項の和に比べて省略され，遷移確率は，（9.32）に対応して，

$$\frac{2\pi}{\hbar}\rho(E)\left|\frac{1}{\hbar}\left\{\sum_C\frac{W_{BC}W_{CA}}{\omega_A - \omega_C} + \sum_D\frac{W_{BD}W_{DA}}{\omega_A - \omega_D}\right\} + W'_{BA}\right|^2\cdot t \quad (21.11)$$

となる．これに（18.13），（21.7），（21.9）を代入すれば

$$w_{nn'}=\frac{e^4}{V\hbar^2c^3}\cdot\frac{\omega_\beta}{\omega_\alpha}\bar{n}_\alpha(\bar{n}_\beta+1)|X_{n'n,\alpha\beta}|^2\,d\Omega \qquad (21.12)$$

を得る．ここに

$$X_{n'n,\alpha\beta}=\frac{\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}\cdot\delta_{n'n}$$
$$+\frac{1}{m^2}\left\{\sum_C\frac{(p_\beta)_{n'm}(p_\alpha)_{mn}}{\omega_A-\omega_C}+\sum_D\frac{(p_\alpha)_{n'm'}(p_\beta)_{m'n}}{\omega_A-\omega_D}\right\} \qquad (21.13)$$

である．

最初の光が平面単色光である場合には，特定の１個の α を除いては $n_1, n_2, \cdots\cdots$ がすべて０で，入射光のエネルギー流は $S_0=cn_\alpha\hbar\omega_\alpha/V$ となる．この場合には $\bar{n}_\beta$ も，入射方向の極く狭い立体角内に波数ベクトルが在るものを除いては，全部０である．入射光の振動数を $\omega_\alpha=\omega$ とすれば，原子の $n'\rightarrow n$ の転移に際し放出される光の振動数は

$$\omega'=\omega+\omega_n-\omega_{n'} \qquad (21.14)$$

で与えられる．ただし $E_n=\hbar\omega_n$, $E_{n'}=\hbar\omega_{n'}$ は状態 n, n' のエネルギーで，n' は原子の任意の定常状態を表わす．中間状態の原子エネルギーを同様 $E_m=\hbar\omega_m$ とすれば，

$$\left.\begin{aligned}\omega_A-\omega_C&=\omega+\omega_n-\omega_m,\\ \omega_A-\omega_D&=\omega_n-(\omega_m+\omega')\\ &=-(\omega+\omega_m-\omega_{n'})\end{aligned}\right\} \qquad (21.15)$$

である．ただし前に m' と記したものは m と同じく原子のすべての定常状態を表わすから，区別する要がない．よってこの場合には

$$X_{n'n,\alpha\beta}=\frac{\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}\cdot\delta_{n'n}$$
$$+\frac{1}{m^2}\sum_m\left\{\frac{(p_\beta)_{n'm}(p_\alpha)_{mn}}{\omega+\omega_n-\omega_m}-\frac{(p_\alpha)_{n'm}(p_\beta)_{mn}}{\omega'+\omega_m-\omega_n}\right\} \qquad (21.16)$$

で，一定の偏りを持った光が立体角 $d\Omega$ の中に散乱される確率は

$$w_{nn'}=S_0\,d\Omega\frac{e^4}{\hbar^3c^4}\frac{\omega'}{\omega^2}|X_{n'n,\alpha\beta}|^2 \qquad (21.17)$$

となる．

$n'=n$, $\omega'=\omega$ の場合は，散乱光は入射光につながった波 (coherent wave) で古典的な〈Rayleigh 散乱〉に当たる．$n'\neq n$ のものは散乱光の波長が入射光と異なる場合で，散乱波は入射波とつながっていない．可視光に対する〈Raman 効果〉，X線に対する〈Compton 効果〉などがこれに当たる．(21.17) に散乱光子のエネルギー $\hbar\omega'$ を乗じ，かつ二つの偏りの方

向につき加えれば，単位時間内に立体角 $d\Omega$ の中に放射される散乱光のエネルギー

$$S_0\, d\Omega \frac{e^4}{\hbar^2 c^4}\left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^2 \sum_p |X_{n'n,\alpha\beta}|^2 \tag{21.18}$$

が得られる．ただし $\sum\limits_p$ は二つの偏りの方向についての和を示す．

21-2 電気双極子モーメント (21.18) を古典電磁学における電気双極 $\mathbf{P}$ からの輻射エネルギー ((18.16), (18.22) 参照， $\mathbf{P}$ が $2\mathbf{P}_{n'n}$ に対応することに注意)

$$\frac{\omega'^4 d\Omega}{8\pi c^3}\sum_p \mathbf{P}^2 \tag{21.19}$$

と比較すれば，

$$(P^s)_{n'n}=\frac{e^2}{\hbar\omega\omega'}|\mathbf{E}|\cdot|X_{n'n,\alpha\beta}| \tag{21.20}$$

を得る．ただし $|\mathbf{E}|$ は入射光の電気ベクトルの振幅を表わす[1]．すなわち〈散乱の機構は，入射光により (21.20) なる電気双極モーメント $\mathbf{P}^s$ が原子内に誘発される〉ものと解釈することができる．

$(p_\alpha)_{mn}=mi\omega_{mn}(x_\alpha)_{mn}$ を (21.16) に代入すれば

$$\begin{aligned} X_{n'n,\alpha\beta}&=\frac{\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}\cdot\delta_{n'n} \\ &-\sum_m \omega_{n'm}\omega_{mn}\left\{\frac{(x_\beta)_{n'm}(x_\alpha)_{mn}}{\omega-\omega_{mn}}-\frac{(x_\alpha)_{n'm}(x_\beta)_{mn}}{\omega'+\omega_{mn}}\right\} \end{aligned} \tag{21.21}$$

を得る．この式は次のようにして簡単化することができる．

$\mathbf{e}_\alpha, \mathbf{e}_\beta$ の成分，すなわち偏りの方向余弦を $\alpha, \beta, \gamma; \alpha', \beta', \gamma'$ とすれば，交換関係 (4.6) により，

$$\begin{aligned} &x_\beta p_\alpha - p_\alpha x_\beta \\ &=(\alpha' x+\beta' y+\gamma' z)(\alpha p_x+\beta p_y+\gamma p_z) \\ &\quad -(\alpha p_x+\beta p_y+\gamma p_z)(\alpha' x+\beta' y+\gamma' z) \\ &=\alpha\alpha(xp_x-p_x x)+\beta\beta'(yp_y-p_y y)+\gamma\gamma'(kp_z-p_z z) \\ &=i\hbar(\alpha\alpha'+\beta\beta'+\gamma\gamma') \\ &=i\hbar\cos\theta_{\alpha\beta} \end{aligned}$$

あるいは $\mathbf{p}=m\dot{\mathbf{r}}$ であるから，

1) (15.24) によりエネルギーの流れが $S_0=cu=\frac{c}{8\pi}|\mathbf{E}|^2$ で与えられる．

$$x_\beta \dot{x}_\alpha - \dot{x}_\alpha x_\beta = \frac{i\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}$$

を得る．これは $\dot{\mathbf{r}}_{mn} = i\omega_{mn}\mathbf{r}_{mn}$ を用いて，

$$\sum_m \{\omega_{mn}(x_\beta)_{n'm}(x_\alpha)_{mn} - \omega_{n'm}(x_\alpha)_{n'm}(x_\beta)_{mn}\}$$

$$= \frac{\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}\delta_{n'n}$$

と書かれる．これに交換関係（4.8）: $x_\beta x_\alpha - x_\alpha x_\beta = 0$，すなわち

$$\sum_m \{(x_\beta)_{n'm}(x_\alpha)_{mn} - (x_\alpha)_{n'm}(x_\beta)_{mn}\} = 0$$

に ω' を乗じたものを加えれば，

$$\sum_m \{(x_\beta)_{n'm}(x_\alpha)_{mn}(\omega' + \omega_{mn}) - (x_\alpha)_{n'm}(x_\beta)_{mn}(\omega' + \omega_{n'm})\}$$

$$= \frac{\hbar}{m}\cos\theta_{\alpha\beta}\,\delta_{n'n}$$

を得る．これを（21.21）に代入し，振動数 $\omega, \omega', \omega_n, \omega_{n'}, \omega_m$ の間の関係（21.14），（21.15）を用いれば，

$$\begin{aligned}
(\omega - \omega_{mn})(\omega' + \omega_{mn}) + \omega_{mn}\omega_{n'm} &= (\omega - \omega_{mn})(\omega_{n'm} - \omega) + \omega_{mn}\omega_{n'} \\
&= -\omega^2 + (\omega_{n'm} + \omega_{mn})\omega \\
&= -\omega(\omega - \omega_{n'n}) = -\omega\omega', \\
(\omega' + \omega_{mn})(\omega' + \omega_{n'm}) - \omega_{mn}\omega_{n'm} &= \omega'^2 + (\omega_{n'm}\omega + \omega_{mn})\omega' \\
&= \omega'(\omega' + \omega_{n'n}) = \omega\omega'
\end{aligned}$$

であるから，

$$X_{n'n,\alpha\beta} = -\omega\omega' \sum_m \left\{ \frac{(x_\beta)_{n'm}(x_\alpha)_{mn}}{\omega - \omega_{mn}} - \frac{(x_\alpha)_{n'm}(x_\beta)_{mn}}{\omega' + \omega_{mn'}} \right\} \quad (21.22)$$

となる．$\mathbf{E}$ は $\mathbf{e}_\alpha$ の方向にあるから，$\mathbf{E}\mathbf{r}_\alpha = (\mathbf{E}\mathbf{r})$．よって，$e\mathbf{r} = \mathbf{P}$ を用いて，（21.20）は

$$\mathbf{P}^s{}_{n'n} = \frac{1}{\hbar}\sum_m \left\{ \frac{(\mathbf{EP})_{mn}\mathbf{P}_{n'm}}{\omega + \omega_n - \omega_m} - \frac{(\mathbf{EP})_{n'm}\mathbf{P}_{mn}}{\omega + \omega_m - \omega_{n'}} \right\} \quad (21.23)$$

と書かれる．粒子が N 個あるときには $\mathbf{P} = \sum e_k \mathbf{r}_k$ を用いればよいことは前と同様である．（21.23）は Kramers および Heisenberg によって量子力学の現われる前に求められたもので（1924），有名な分散式の基礎をなすものである．

21-3　振動子強度と分散式　この式の応用としてまず $n'=n$ なる入射波につながった波の散乱を考えよう．$\mathbf{E}$ の方向を例えば z 方向とすれば，$\mathbf{EP}=|\mathbf{E}|P_z$ で，$P_z=ez$ に対する選択則により，P_z は磁気量子数 M の等しいものの間にだけ行列成分を持つから，(21.23) の $\sum$ の中のすべての $\mathbf{P}$ は最初の状態 n と同じ M を持つものだけが寄与することとなり，$\mathbf{P}^s{}_{nn}$ は $\mathbf{E}$ と同方向：

$$\mathbf{P}^s{}_{nn}=\alpha_n\mathbf{E} \tag{21.24}$$

となる．ここに α_n は〈分極率〉

$$\alpha_n=-\frac{2}{\hbar}\sum_m\frac{|\mathbf{P}_{nm}|^2(\omega_m-\omega_n)}{(\omega_m-\omega_n)^2-\omega^2} \tag{21.25}$$

である．ここに右辺の和は始めの状態 n と同一磁気量子数 M を持つ原子のすべての状態 m について取る．(21.25) はまた

$$\alpha_n=-\frac{e^2}{\mu}\left\{\sum_{\omega_m>\omega_n}\frac{f_{mn}}{(\omega_m-\omega_n)^2-\omega^2}-\sum_{\omega_m<\omega_n}\frac{f_{nm}}{(\omega_n-\omega_m)^2-\omega^2}\right\} \tag{21.26}$$

と書かれる（μ は電子の質量）．ここに

$$f_{mn}=\frac{2\mu}{\hbar e^2}(\omega_m-\omega_n)|\mathbf{P}_{nm}|^2=-f_{nm} \tag{21.27}$$

を〈振動子強度〉と呼ぶ．これは (18.17) により，自然放出確率 $A_{m\to n}$ と

$$A_{m\to n}=\frac{2e^2|\omega_m-\omega_n|^2}{3\mu c^3}f_{mn} \tag{21.28}$$

なる関係にある．

入射光が通過する媒質の単位体積に状態 n にある N 個の原子があるときには，媒質の分極は $N\mathbf{P}^s$ で与えられるから，電束密度 $\mathbf{D}$ は

$$\mathbf{D}=\mathbf{E}+4\pi N\mathbf{P}^s=(1+4\pi N\alpha_n)\mathbf{E},$$

従って誘電率 (dielectric constant) ε は

$$\varepsilon=1+4\pi N\alpha_n$$

で与えられる．すなわちこのような急激に変化する電場においては，誘電率 ε は一定でなく，電場変化の振動数の関数である．光波の屈折率 n と ε との間には，媒質の透磁率を 1 として $n^2=\varepsilon$ の関係があるから，(21.26) を代入すれば，振動数 ω なる光の屈折率 n に対して，

$$n^2-1=-\frac{4\pi Ne^2}{\mu}\left\{\sum_{\omega_m>\omega_n}\frac{f_{mn}}{(\omega_m-\omega_n)^2-\omega^2}-\sum_{\omega_m<\omega_n}\frac{f_{nm}}{(\omega_n-\omega_m)^2-\omega^2}\right\} \tag{21.29}$$

なる〈Kramers-Heisenberg の分散式〉が得られる．

(21.24) を (18.22) の $\mathbf{P}$ に代入すれば，散乱光の強度

$$\frac{\omega^4}{3c^3}\alpha_n{}^2|\mathbf{E}|^2=\frac{8\pi\omega^4}{3c^4}\alpha_n{}^2S_0 \tag{21.30}$$

を得る．これが ω^4 に比例する，すなわち波長の 4 乗に反比例することは Rayleigh により天空の青色の説明に使われたので有名である．

21-4 Raman 効果 原子の始めの状態 n と終りの状態 n' とが異なるときには，散乱光の振動数は (21.14) で与えられ，入射光の振動数とは $\omega_{nn'}=\omega_n-\omega_{n'}$ だけの差がある．$E_{n'}>E_n$ なるとき，例えば散乱に与る原子が基底状態にある場合には $\omega'<\omega$ で散乱光の振動数は減る．これに相当するスペクトル線を〈Stokes 線〉と呼ぶ．これに反して，原子が励起状態にあるときには $E_{n'}<E_n$ のことも可能で，その場合には，$\omega'>\omega$ となる．このような入射光より振動数が大きい散乱スペクトル線を〈反 Stokes 線〉と称する．これらの Stokes 線および反 Stokes 線は，分光器でみれば，入射光のスペクトル線の両側に振動数が $|\omega_{nn'}|$ だけへだたった 2 本のスペクトル線となって現われる．このことは Smekal によりその可能性が予想され (1923)，Raman によりはじめて観測されたので (1928)，〈Raman 効果〉と呼ばれている．

実際に Raman 効果が知られているのは原子スペクトルではなく，分子スペクトルで，かつ n と n' とが異なる電子状態に属する場合は稀である．すなわち分子の電子項は共に最低準位にあり，振動，回転状態の変化に対応するものだけが現わる．このような分子の問題においては，近似的に

$$\left.\begin{aligned}\psi_n&=\varphi_0(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_v(\mathbf{R}),\\ \psi_m&=\varphi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_w(\mathbf{R}),\\ \psi_{n'}&=\varphi_0(\mathbf{r},\mathbf{R})\chi_{v'}(\mathbf{R})\end{aligned}\right\} \tag{21.31}$$

と置くことができる ((13.16) 参照)．ただし $\mathbf{r}$ は電子の座標，$\mathbf{R}$ は原子核の座標を一括して表わしたもの，φ_e は電子状態，特に φ_0 はその最低状態，$\chi_v, \chi_{v'}, \chi_w$ は核運動に対する状態関数である[1]．核の振動，回転のエネルギー差は電子項の差に比してはるかに小さいから，$\omega_{vw}=\omega_v-\omega_w$ のような項を $\omega_{0e}=\omega_0-\omega_e$ に比べて省略すれば，(21.23) は

1) v, w と書いた量子数は，一般に振動，回転量子数を代表する．

$$\mathbf{P}^{s}{}_{n'n}=\frac{1}{\hbar}\sum_{e,w}\left\{\frac{(\mathbf{P}_{0e})_{v'w}(\mathbf{EP}_{e0})_{wv}}{\omega+\omega_{0e}}-\frac{(\mathbf{EP}_{0e})_{v'w}(\mathbf{P}_{e0})_{wv}}{\omega-\omega_{0e}}\right\}$$

$$=\frac{1}{\hbar}\sum_{e}\left\{\frac{[\mathbf{P}_{0e}(\mathbf{EP}_{e0})]_{v'v}}{\omega+\omega_{0e}}-\frac{[(\mathbf{EP}_{0e})\mathbf{P}_{e0}]_{v'v}}{\omega-\omega_{0e}}\right\} \tag{21.32}$$

となる．ここに

$$\mathbf{P}_{0e}=\int\bar{\varphi}_0(\mathbf{r},\mathbf{R})\mathbf{P}\varphi_e(\mathbf{r},\mathbf{R})\,dV \quad (dV=dV_1\cdots dV_N) \tag{21.33}$$

で，核の座標 $\mathbf{R}$ の関数である．一般に $\mathbf{A}=\mathbf{B}(\mathbf{EC})$ に対し

$$A_x=B_xC_xE_x+B_xC_yE_y+B_xC_zE_z$$

であるから，(21.32) を

$$P_x{}^s=\alpha_{xx}E_x+\alpha_{xy}E_y+\alpha_{xz}E_z,\ \cdots,\ \cdots \tag{21.34}$$

の行列成分と考えることができる．ただし[1]

$$\alpha_{xy}=\frac{2}{\hbar}\sum_{e}\frac{\omega_{0e}(P_x)_{0e}(P_y)_{e0}}{\omega_{0e}{}^2-\omega^2},\ \cdots\cdots. \tag{21.35}$$

これを (21.25) と比較すれば，分極率が この場合には 一つの数でなく，α_{xx}, $\cdots\cdot$ を成分とする テンソル で表わされることがわかる．これを〈分極率テンソル〉と呼ぶ．

Raman 効果においては，このように入射光によって誘導される電気双極子能率がテンソル α によって 表わされるから，その選択則も α_{xx}, $\cdots\cdot$ の $v'v$ 成分が 0 でないという条件から定まり，自然放出の場合のベクトル $\mathbf{P}$ の選択則とは異なったものになる．従って $\mathbf{P}_{v'v}$ で定まる分子の放出あるいは吸収による赤外線スペクトルと，Raman 効果によるスペクトルでは，現われる線が必ずしも等しくなく，両者相まって分子の回転，振動項の究明に役立っている．

21-5 Van der Waals の力 最後に 12 に残しておいた多電子問題の摂動論の第二近似から生ずる〈Van der Waals の力〉につき簡単に記そう．二つの原子間に働くスピン原子価力のようなものは，交換積分に基づくものであるから，原子間の距離が大きくなって両方の原子の状態関数 $\psi_i(\mathbf{r})$, $\psi_j(\mathbf{r})$ の重畳が少なくなれば，指数関数的に急激に減少してしまう．これにかわって，遠距離では次に示すような第二近似から生ずる力が主なるも

1) α_{xy}, $\cdots\cdot$ の自己随伴性を保証するため，$(P_x)_{0e}(P_y)_{e0}=(P_x)_{e0}(P_y)_{0e}$, $\cdots\cdot$ と仮定する．

のになる．これは原子間の距離の逆7乗に比例し，Van der Waals が有名な気体の状態方程式を導く際に仮定した原子間の力に相当するので，彼の名を冠して呼ばれる．

まず一つの原子から遠い距離 R にある点 $\mathbf{r}$ において原子所属の荷電粒子により生ずるポテンシャルを求める．(14.17) および 14-1 図を参照すれば，原子内部の一点 $\mathbf{r}'$ とこれから十分離れた点 $\mathbf{r}$ との間の距離は $\mathbf{n}=\mathbf{r}/R$ を考慮して，

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|=R-(\mathbf{n}\mathbf{r}')+\cdots\cdots=R\left\{1-\frac{(\mathbf{r}\mathbf{r}')}{R^2}+\cdots\cdots\right\} \qquad (21.36)$$

と書けるから，その逆数は

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}=\frac{1}{R}+\frac{1}{R^3}(\mathbf{r}'\mathbf{r})+\cdots\cdots \qquad (21.37)$$

となる．これに原子所属の粒子の電荷 e' を掛けて加えれば，点 $\mathbf{r}$ におけるポテンシャル

$$\varphi=\frac{\sum e'}{R}+\frac{1}{R^3}\sum(e'\mathbf{r}'\mathbf{r})+\cdots\cdots$$

が得られる．中性原子に対しては $\sum e'=0$ であるから，電気双極子モーメント $\sum e'\mathbf{r}'=\mathbf{P}_1$ を用いれば，

$$\varphi=\frac{1}{R^3}(\mathbf{P}_1\mathbf{r}) \qquad (21.38)$$

が，原子から十分離れた点 R におけるポテンシャルを与える．すなわちこのような点においては原子は $\mathbf{P}_1=\sum e'\mathbf{r}'$ なる能率を持った双極子と考えることができる．以上は原点 O を原子の中心にとってあるが，これを $\mathbf{r}_1$ なる位置に移せば，(21.38) は

$$\varphi=\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_1|^3}\mathbf{P}_1(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1) \qquad (21.39)$$

と書かれる．

次に $\mathbf{r}_1$ から R の距離にある点 $\mathbf{r}_2$ を中心とする第二の原子を考える．中心 $\mathbf{r}_2$ に対し $\mathbf{r}''$ なる点において第一の原子の生ずるポテンシャルは，(21.39) により

$$\varphi=\frac{1}{|\mathbf{r}''+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|^3}\mathbf{P}_1(\mathbf{r}''+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)$$

となる．前と同様に，$|\mathbf{r}''|\ll|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|$ として，

$$|\mathbf{r}''+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|=R+\frac{(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\mathbf{r}''}{R}+\cdots\cdot$$

であるから（$\mathbf{n}$ の向きが逆になることに注意），これは

$$\varphi=\frac{1}{R^3}\mathbf{P}_1(\mathbf{r}''+(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1))$$
$$-\frac{3}{R^5}(\mathbf{P}_1(\mathbf{r}''+\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1))(\mathbf{r}''(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1))$$

となる．これに第二の原子の各粒子の電荷 e'' を掛けて加えれば，原子 1, 2 の間の相互ポテンシャル V が得られる．前と同様中性原子を考え $\sum e''=0$ とし，かつ，$\sum e''\mathbf{r}''=\mathbf{P}_2$, $\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1=\mathbf{R}$ と記せば，第 2 項において $|\mathbf{r}''|$ を $|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|$ に比して省略し，

$$V=\frac{1}{R^3}\mathbf{P}_1\mathbf{P}_2-\frac{3}{R^5}(\mathbf{P}_1\mathbf{R})(\mathbf{P}_2\mathbf{R}) \tag{21.40}$$

を得る．これが〈相対位置 $\mathbf{R}$ にある 2 個の電気双極子 $\mathbf{P}_1$, $\mathbf{P}_2$ の間の相互作用のエネルギーを表わす〉．特に z 軸を $\mathbf{R}$ の方向に一致するようにとれば，

$$V=\frac{1}{R^3}\{P_{1x}P_{2x}+P_{1y}P_{2y}-2P_{1z}P_{2z}\} \tag{21.41}$$

である．

我々の求める二原子間の相互作用は，各原子に対する定常状態を基にして V の摂動エネルギーを計算することにより得られる．その第一近似は 9-a により，V の与えられた状態における平均値である．ところが反転指標に対する選択則 (20.11) により，同一状態の間の $\mathbf{P}$ の行列成分は 0 であるから，この第一次エネルギーは 0 になる．従って，相互作用を見出すためには近似を第二次まで進めなければならない．

原子 1, 2 のエネルギーをそれぞれ $E_1, E_2, \cdots\cdot; F_1, F_2, \cdots\cdot$ とすれば，全系のエネルギーは $E_{m\mu}=E_m+E_\mu$ であるから，状態 n, ν にある原子間の第二次摂動エネルギーは，(9.9) により，

$$E''=\sum_{n,\mu}\frac{|V_{m\mu,n\nu}|^2}{E_{n\nu}-E_{m\mu}}$$

で与えられる．ただし $\sum'$ は $m=n$, $\mu=\nu$ を除くすべての状態 m, μ について加えることを意味する．一般に原子の定常状態は中心対称性による磁気量子数 M によって区別される縮重を持っているが，その平均値をとれば，$|P_x|^2$, $|P_y|^2$, $|P_z|^2$ の行列成分は相等しく，$\overline{P_x P_y}$ 等の行列成分は

0になる（強度則 20-1 表から直接証明できる）．従って

$$|V_{m\mu.n\nu}|^2=\frac{2}{3R^6}|\mathbf{P}_{mn}|^2|\mathbf{P}_{\mu\nu}|^2$$

であって，

$$E''=-\frac{2}{3R^6}\sum_{m,\mu}\frac{|\mathbf{P}_{mn}|^2|\mathbf{P}_{\mu\nu}|^2}{E_m-E_n+F_\mu-F_\nu} \qquad (21.42)$$

が二原子間の相互作用を表わす．すなわち〈相互距離 R が大であるときには，二つの原子の間には $V=-\gamma/R^6$ なるポテンシャルを持つ力が働く〉．n,ν がいずれも基底状態であるときには，

$$\gamma=\frac{2}{3}\sum{}'\frac{|\mathbf{P}_{mn}|^2|\mathbf{P}_{\mu\nu}|^2}{E_m-E_n+F_\mu-F_\nu} \qquad (21.43)$$

において m,μ は励起状態を表わすから，分母はすべて正で，$\gamma>0$. 従って〈基底状態にある原子の間には $1/R^7$ に比例する引力が働く〉．

（21.27）で定義した振動子強度を用いれば，（21.43）は

$$\gamma=\frac{\hbar^4e^4}{6\mu^2}\sum_{m,\mu}{}'\frac{f_{mn}f_{\mu\nu}}{(E_m-E_n)(F_\mu-F_\nu)(E_m-E_n+F_\mu-F_\nu)} \qquad (21.44)$$

とも書かれる．

γ の値を（21.43）あるいは（21.44）を用いて純理論的に計算することはなかなか困難で，2個の水素原子に対するものが London その他の人により求められているにすぎない．しかし，Na のように第一共鳴線 $1\rightarrow2$（D 線）の振動子強度が圧倒的に大であるときには，（21.44）および分散式(21.29)において，これに相当する一項だけを取ればよいから，屈折率測定により f_{21} を定めて（21.44）に代入することができる．また不活性気体のように励起状態の準位が電離エネルギーの直下に密集しているときには，分母のエネルギー差を電離エネルギーで置き換えて同じく分散式から求めた f の和を代入して γ を求めることができる．

二原子間の作用が $-\gamma/R^6$ のポテンシャルで表わされるというのはもちろん $R\rightarrow\infty$ における漸近的の意味においてである．もっと近似を進めれば $1/R^8, 1/R^{10}$ に比例する項が現われてくる．さらに R が小さくなればこのような R の逆ベキによる展開は無意味になる．近距離における（13.10）の $V(R)$ と $R\rightarrow\infty$ における $-\gamma/R^6$ との中途を継ぐことはたいへん困難であるが，気体分子間の相互作用を問題にするときには

$$Ae^{-\alpha R}-B/R^6, \qquad (21.45)$$

あるいは

$$A'/R^{\lambda}-B'/R^6 \quad (\lambda>7) \tag{21.46}$$

のような形を仮定して，諸種の実験と合わせるように定数 $A, B, \alpha; A', B'$ λ を決定することが行なわれ．物性論の方面で大いに役立っている．しかしこれは量子力学から見れば，単に $R\to\infty$ に対する形のヒントを与え得たにすぎないともいえよう．

分散論から脱線して物性論の話しにまで及んでしまったが，輻射論の問題としては，光電効果，X 線の制動，Compton 効果，γ 線の内部転換の理論などまだ記すべきことが多く残っている．ただしこれらはいずれも高エネルギーの粒子を問題としなければ興味が薄いから，非相対論的量子力学の概論としての本書ではまずこの辺で擱筆することとしよう．

演習問題 21

1 C の両側，直線上等間隔に O がついている CO_2 分子の，C に対し対称な振動は，赤外線，Raman 効果のどちらのスペクトルで観測されるか？

2 古典電磁気学で，荷電振動子の N 個の集まりを考え，そのうち振動数 ω_n のものの数を N_n $\left(\sum N_n=N\right)$ としたとき，ω_n の振動を行なう振動子の個数の相対比 $f_n=N_n/N$ を振動子強度という，明らかに $\sum f_n=1$. 量子力学の場合には

$$\sum f_{nm}=1. \qquad (\text{Kuhn-Thomas の } f\text{-sum rule})$$

［$(p_x)_{nm}=i\mu(\omega_n-\omega_m)x_{nm}$，と交換関係から

$$\sum_n \frac{2\mu(\omega_n-\omega_m)}{\hbar}|x_{nm}|^2=\sum_n \frac{2}{\hbar\mu(\omega_n-\omega_m)}|(p_x)_{nm}|^2=1$$

を証明せよ.］

3 振動子強度 f_{nm} に関して電子が球対称な場の中にあるときは，状態を (n, l, m) で指定すると，

$$\sum_{n',m'} f_{n,l,m;n',l+1,m'}=\frac{(l+1)(2l+3)}{3(2l+1)},$$

$$\sum_{n',m'} f_{n,l,m;n',l-1,m'}=\frac{l(2l+1)}{3(2l+1)}$$

(Winger の sum rule) が成り立つことを示せ.

4 Raman 散乱と Compton 散乱とでは，どういう点が違うか？

［ノート 4］ 第二量子化の方法

11 での N 電子系の取扱いでは，一体の状態関数 $\psi_j(q)$ (q は空間座標 $\mathbf{r}$ と，スピン座標 σ とを一括して書いたもの) の N 個の積を反対称化した Slater 行列式を用いた．このように，同種粒子よりなる系の状態関数を対称化，または反対称化すると，特定の j 番目の電子が状態 ψ_j にあることは意味がなくなって，全体として N 個の電子が $\psi_1, \cdots, \psi_N$ のどれかの状態を占めていることしか言えなくなる．こ

れは，各々の粒子がもともと区別できないのであるから，当然の結果である．それならば，N個の粒子が占めている状態だけで，系を表わした方が手っ取り早い．そのために，一体の状態関数を，あるきまった順序，例えばエネルギーの低い方から順に並べたものを

$$\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_j, \cdots\cdot \tag{A 4.1}$$

とする．これを

$$|1>, |2>, \cdots, |j>, \cdots\cdot \tag{A 4.2}$$

のように書くこともある．そして，電子が占めている状態 $|j_k>$ に対して $n_k=1$，あいている状態に対しては $n_k=0$ として，

$$\Phi(n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots\cdot)=|n_1, n_2, \cdots, n_j, \cdots\cdot> \tag{A 4.3}$$

により，Slater 行列式 $[j_1, j_2, \cdots, j_N]$ (11.20) で表わされるのと同じ状態を表わすことができる．これを〈数表示〉という．

光子については，すでに **16** で，これに相当する取扱いをした．その場合には，n_j は，0または任意の正整数でよかった．これは光子が，その交換に対して電子とは違った対称性，すなわち〈対称〉の性質を持った粒子であることによる．一般に交換に対して対称な性質を持った粒子を〈ボーズ粒子〉(boson) という．光子のほか，α粒子，パイオンなどがこれに属する．これに対し，交換に対し反対称な性質を持つ粒子を〈フェルミ粒子〉(fermion) という[1]．電子，陽子，中性子，ミューオンなどがその例である．

この方法では，N を特別な値にきめていないから，粒子が生成，消滅する過程を取扱える．これは光子の放出，吸収につき **16** に述べたとおりで，(16.29) により

$$\left.\begin{aligned} a_j\Phi(\cdots, n_j, \cdots)&=\sqrt{n_j}\ \Phi(\cdots, n_j-1, \cdots),\\ a_j{}^\dagger\Phi(\cdots, n_j, \cdots)&=\sqrt{n_j+1}\ \Phi(\cdots, n_j+1, \cdots) \end{aligned}\right\} \tag{A 4.4}$$

となり，a_j は n_j を一つ減らし，$a_j{}^\dagger$ は n_j 一つ増す演算子で，それぞれ消滅演算子 (annihilation operator)，生成演算子 (creation operator) という．これから直ちに

$$a_j{}^\dagger a_j\Phi(\cdots, n_j, \cdots)=n_j\Phi(\cdots, n_j, \cdots), \tag{A 4.5}$$

ならびに，交換関係

$$a_ja_j{}^\dagger-a_j{}^\dagger a_j=1 \tag{A 4.6}$$

が得られる．(A 4.5) は Φ が $a_j{}^\dagger a_j$ の固有値 n_j に対する固有関数であることを示している．

フェルミ粒子に対しては，(A 4.4) に当る消滅，生成演算子は

$$\left.\begin{aligned} c_j\Phi(\cdots, n_j, \cdots)&=\sqrt{n_j}\ (-1)^{\theta_j}\Phi(\cdots, n_j-1, \cdots)\\ c_j{}^\dagger\Phi(\cdots, n_j, \cdots)&=\sqrt{1-n_j}\ (-1)^{\theta_j}\Phi(\cdots, n_j+1, \cdots), \end{aligned}\right\}\quad \theta_j=\sum_{k=1}^{j-1}n_k \tag{A 4.7}$$

で与えられる．係数 $(-1)^{\theta_j}$ がつくのは，反対称性のためである．すなわち，粒子が1個も存在しない状態を

$$\Phi_{\mathrm{vac}}=|0, 0, \cdots, 0, \cdots> \tag{A 4.8}$$

で示すと，N 粒子の Slater 行列式 $[j_1, j_2, \cdots, j_N]$ で示される状態は

1) ボーズ粒子は Bose-Eeinstein 統計に，フェルミ粒子は Fermi-Dirac 統計に従うことに由来する名称である．

$$\Phi=c_{j_1}{}^{\dagger}c_{j_2}{}^{\dagger}\cdots c_{j_N}{}^{\dagger}\Phi_{\mathrm{vac}} \tag{A 4.9}$$

で表わされる，従って $c^{\dagger}{}_j\Phi$ は $[j, j_1, \cdots, j_N]$ の状態であるから，j を (A 4.1) の順序に直すと，ちょうど $(-1)^{\theta_j}$ の因数が掛かる．消滅演算子については，まず $[j_1, j_2, \cdots, j_N]$ を $\pm[j, j_1, \cdots, j_N]$ にして c_j を施すから，やはり同じ因数がいる．従って

$$c_{j_\alpha}\Phi=c_{j_1}{}^{\dagger}\cdots c_{j_{\alpha-1}}{}^{\dagger}c_{j_{\alpha+1}}{}^{\dagger}\cdots c_{j_N}{}^{\dagger}\Phi_{\mathrm{vac}} \tag{A 4.10}$$

$$c_j{}^{\dagger}\Phi=c_{j_1}{}^{\dagger}\cdots c_j{}^{\dagger}\cdots c_{j_N}{}^{\dagger}\Phi_{\mathrm{vac}} \tag{A 4.11}$$

である．ただし (A 4.11) で j は $c_{j_1}, \cdots, c_{j_N}$ の中の自然の順序の場所に入る．

上の考え方に従って，交換関係

$$\left.\begin{aligned} c_j{}^{\dagger}c_k{}^{\dagger}&=-c_k{}^{\dagger}c_j{}^{\dagger} \\ c_jc_k&=-c_kc_j \end{aligned}\right\} \tag{A 4.12}$$

が直ちに導かれる．これから次の関係が直ちに得られる．

$$c_j{}^{\dagger}c_j{}^{\dagger}=(c_j{}^{\dagger})^2=0 \tag{A 4.13}$$

これは,二つのフェルミ粒子が同一状態を占めることができないことを示している．従って，Pauli 原理は，反交換関係 (anticommutation relation) (A 4.12) に要約されている．また (A 4.5) に相当して，

$$\begin{aligned} c_j{}^{\dagger}c_j\Phi(\cdots, n_j, \cdots)&=\sqrt{n_j}\ \sqrt{1-(n_j-1)}\ \Phi(\cdots, n_j, \cdots) \\ &=\begin{cases} 0 & (n_j=0) \\ \Phi(\cdots, n_j, \cdots) & (n_j=1) \end{cases} \end{aligned} \tag{A 4.14}$$

であるから，$\Phi(\cdots, n_j, \cdots)$ が $c^{\dagger}{}_jc_j$ の固有値 n_j に対する固有関数になっていることがわかる．言い換えれば，$a_j{}^{\dagger}a_j$（ボーズ粒子），$c_j{}^{\dagger}c_j$（フェルミ粒子）は,〈粒子数を表わす演算子〉である．

交換子 $[A, B]=AB-BA$, 反交換子 $[A, B]_+=AB+BA$（これは $\{A, B\}$ と書いたものもある）を用いれば，生成，消滅演算子の交換関係は，まとめて次のように書かれる．

$$[a_j, a_k]=0,\ [a_j{}^{\dagger}, a^{\dagger}{}_k]=0,\ [a_j, a_k{}^{\dagger}]=\delta_{jk} \tag{A 4.15}$$

$$[c_j, c_k]_+=0,\ [c_j{}^{\dagger}, c_k{}^{\dagger}]_+=0,\ [c_j, c_k{}^{\dagger}]_+=\delta_{jk} \tag{A 4.16}$$

N 個の粒子の状態は，フェルミ粒子では，すでに記したように

$$\Phi=(c_1{}^{\dagger})^{n_1}\cdots(c_j{}^{\dagger})^{n_j}\cdots\Phi_{\mathrm{vac}}\quad(n_1+n_2+\cdots=N) \tag{A 4.17}$$

で表わされる．ボーズ粒子では，n_p 個の ϕ_j の積が一つの状態を示すから，

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{n_1!\cdots n_j!\cdots}}(a_1{}^{\dagger})^{n_1}\cdots(a_j{}^{\dagger})^{n_j}\cdots\Phi_{\mathrm{vac}}\quad(n_1+n_2+\cdots=N) \tag{A 4.18}$$

で表わされる[1]．

そこで，一粒子演算子，例えば運動エネルギー，ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ の中での粒子のエネルギーのようなものの和

$$F=\sum f(\mathbf{x}_j) \tag{A 4.19}$$

を，Φ に作用する演算子[2)(次頁脚注)]として表わしてみよう．**11** における行列要素の計算を思い出せば，$\Phi(n_1, \cdots, n_j, \cdots)$ と $\Phi'(n_1', \cdots, n_k', \cdots)$ とで $(n_1, n_2, \cdots\cdots)$ と

---

1) $\sum n_j=N$ として，$n_1, n_2, \cdots\cdots$ のとり方はいくらでもある．可能なすべての組を取れば，あらゆる励起状態を表わす．ボーズ粒子に対しては $n_1=N, n_j=0$ ($j>1$), フェルミ粒子に対しては $n_1=\cdots=n_N=1$, $n_k=0$ ($k>N$) が基底状態である．

$(n_1', n_2', \cdots\cdot)$ の中で一つだけ，例えば n_j と n_k' だけが違ったものだけが 0 でない．そこで $(\phi_j, f\phi_k)=\langle j|f|k\rangle$ とかけば

$$F=\sum_{j,k}\langle j|f|k\rangle a_j{}^\dagger a_k, \quad \text{（ボーズ粒子）} \qquad \text{(A 4.20)}$$

$$F=\sum_{j,k}\langle j|f|k\rangle c_j{}^\dagger c_k \quad \text{（フェルミ粒子）} \qquad \text{(A 4.21)}$$

となる．同様，Coulomb 相互作用のような二粒子演算子の和

$$G=\sum_{j\neq k} g(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) \qquad \text{(A 4.22)}$$

は

$$\langle jk|g|lm\rangle=\iint \bar{\phi}_j(\mathbf{x})\bar{\phi}_k(\mathbf{y})g\phi_l(\mathbf{x})\phi_m(\mathbf{y})\, dV_1 dV_2$$

を使って，次のように表わされる：

$$G=\frac{1}{2}\sum_{jklm}\langle jk|g|lm\rangle\, a_j{}^\dagger a_k{}^\dagger a_l a_m, \quad \text{（ボーズ粒子）} \qquad \text{(A 4.23)}$$

$$G=\frac{1}{2}\sum_{jklm}\langle jk|g|lm\rangle\, c_j{}^\dagger c_k{}^\dagger c_l c_m, \quad \text{（フェルミ粒子）} \qquad \text{(A 4.24)}$$

特に ϕ_j が一粒子のハミルトニアン $f(\mathbf{r})$ の固有関数であれば $\langle j|f|k\rangle=E_j\delta_{jk}$ であるから，$f(\mathbf{r})$ の和である，N 粒子の（相互作用を無視した）ハミルトニアン H_0 は

$$H_0=\sum_j E_j a_j{}^\dagger a_j \qquad \text{(A 4.25)}$$

$$=\sum_j E_j c_j{}^\dagger c_j \qquad \text{(A 4.26)}$$

で，$H_0\Phi=\left(\sum_j n_j E_j\right)\Phi$ になっている．

16 で輻射場の量子化を行なった節には，状態関数 $\mathbf{A}$ を固有関数 $\mathbf{A}$ で展開した係数 q_α を量子化した．これを一般化して，状態関数による展開関数 a_j（ボーズ粒子），c_j（フェルミ粒子）を，(A 4.15)，(A 4.16) により量子化する方法を，〈第二量子化〉という．（固有関数 $\phi_j(\mathbf{r})$ を Schrödinger 方程式の解として求めることが第一量子化という意味であろう．）そこでボーズ粒子に対しては

$$\psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})=\sum_j \phi_j(\mathbf{r})a_j, \quad \psi_{\mathrm{B}}{}^\dagger(\mathbf{r})=\sum_j \bar{\phi}_j(\mathbf{r})a_j{}^\dagger \qquad \text{(A 4.27)}$$

Fermi 粒子に対しては

$$\psi_{\mathrm{F}}(\mathbf{r})=\sum_j \phi_j(\mathbf{r})c_j, \quad \psi_{\mathrm{F}}{}^\dagger(\mathbf{r})=\sum_j \bar{\phi}_j(\mathbf{r})c_j{}^\dagger \qquad \text{(A 4.28)}$$

---

2) $\Phi_\alpha=\sum_\beta(\Phi_\alpha, F\Phi_\beta)\Phi_\beta$ としたときの $(\Phi_\alpha, F\Phi_\beta)$ のこと．ただし α, β は $n_1, n_2, \cdots\cdot$ の一つの取り方を表わす．一般には $\Phi(n)$ [n はあらゆる可能な $n_1, n_2, \cdots\cdot$ の組] に作用する演算子，つまり $\Phi(n)$ を基底とする空間における演算子を問題にする．$\alpha=\beta$ の場合は，フェルミ粒子に対しては (11.28)，(11.29) と同じものである．$\alpha\neq\beta$ の Φ_α, Φ_β の間の行列成分を考えて問題を取扱う方法を配置混合法（configuration mixing）という．

とおく．$\psi^\dagger(\mathbf{r}), \psi(\mathbf{r})$ は点 $\mathbf{r}$ に1個の粒子を生成，消滅させる演算子である．$\phi_j(\mathbf{r})$ は完備性の関係を満足する：

$$\sum \bar{\phi}_j(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r}')=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

であるから，交換関係（A 4.15)，(A 4.16）により，ボーズ粒子に対しては，

$$[\psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}), \psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}')]=0, \quad [\psi_{\mathrm{B}}{}^\dagger(\mathbf{r}), \psi_{\mathrm{B}}{}^\dagger(\mathbf{r}')]=0 \qquad \text{(A 4.29)}$$
$$[\psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}), \psi_{\mathrm{B}}{}^\dagger(\mathbf{r}')]=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$$

フェルミ粒子に対しては

$$[\psi_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}), \psi_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}')]_+=0, \quad [\psi_{\mathrm{F}}{}'(\mathbf{r}), \psi_{+\mathrm{F}}(\mathbf{r}')]_+=0, \qquad \text{(A 4.30)}$$
$$[\psi_{\mathrm{F}}(\mathbf{r}), \psi_{\mathrm{F}}{}'(\mathbf{r}')]_+=\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

が成り立つ．

数表示，第二量子化の一つの利点は，粒子数が一定でない場合が取扱えることである．光子の問題では粒子の消滅，生成の過程を取扱うために，このことが必要であったが，電子の問題でも，本書では論じなかった素粒子の崩壊過程（β 崩壊，K 電子捕獲，ミューオン崩壊，その他）に際し，生成，消滅するから，こういう方法がいりようになる．場を表わす演算子 $\psi_{\mathrm{B}}, \psi_{\mathrm{F}}$ を〈量子化された場〉という名で呼ぶことがある．

点 $\mathbf{r}$ における粒子の密度は

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_i \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \qquad \text{(A 4.31)}$$

と書けるから，これを演算子で表わすと，(A 4.20) を用いて，

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r})&=\sum_{ij}\langle i|\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)|j\rangle a_i{}^\dagger a_j\\ &=\sum_{ij}\int \bar{\phi}_i(\mathbf{r}_1)\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)\phi_j(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 a_i{}^\dagger a_j\\ &=\sum_{ij}\bar{\phi}_i(\mathbf{r})\phi_j(\mathbf{r})a_i{}^\dagger a_j=\psi_{\mathrm{B}}{}^\dagger(\mathbf{r})\psi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})\end{aligned} \qquad \text{(A 4.32)}$$

となる．フェルミ粒子でもまったく同様である．両方まとめて，

$$\rho(\mathbf{r})=\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \qquad \text{(A 4.33)}$$

となる．前に議論した一粒子・二粒子演算子の和は場の演算子[1]を用いると次のように表わせることが容易にわかる；すなわち，

$$F=\int \psi^\dagger(\mathbf{r})f(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \qquad \text{(A 4.34)}$$

$$G=\frac{1}{2}\iint \psi^\dagger(\mathbf{r}_1)\psi^\dagger(\mathbf{r}_2)f_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1)dV_1dV_2 \qquad \text{(A 4.35)}$$

となる．

特に，電子ガスを扱う場合には，長さ L の立方体の中に閉じ込めて考えると，正規直交系としては

$$\phi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})=\frac{1}{\sqrt{L^3}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \quad (\,\mathbf{p}\ \text{は運動量},\ \hbar=1\ \text{とする}\,) \qquad \text{(A 4.36)}$$

1)　これが作用すると（一般）関数（またはベクトル）はどういうものか十分明らかではない．むしろ q 数として取扱った方がよいのかもしれない．

をとればよい．そこで，ハミルトニアンは

$$H=\sum_i \frac{1}{2m}p_i^2+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}V(|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|)$$

$$=\int\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\psi^\dagger(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})dV+\frac{1}{2}\iint\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi^\dagger(\mathbf{r}')V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})dVdV'$$

$$=\sum_{\mathbf{p},\sigma}E(\mathbf{p})c_{p\sigma}{}^\dagger c_{p\sigma}+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{p},\mathbf{p}',\mathbf{k},\sigma,\sigma'}V_{\mathbf{k}}c_{\mathbf{p}-\mathbf{k},\sigma}{}^\dagger c_{\mathbf{p}'+\mathbf{k},\sigma'}{}^\dagger c_{\mathbf{p}',\sigma'}c_{\mathbf{p},\sigma} \qquad (\mathrm{A}\,4.37)$$

となる．ここに，σ，σ' はスピン変数を表わし，

$$E(\mathbf{p})=\hbar^2\mathbf{p}^2/2m, \qquad V_{\mathbf{k}}=\int V(|\mathbf{r}|)e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}dV=\frac{4\pi e^2}{L^3}\frac{1}{\mathbf{k}^2} \qquad (\mathrm{A}\,4.38)$$

を表わす．

σ，σ' に関する部分は簡単だから略して，

$$\iint\psi^\dagger(\mathbf{r})\psi^\dagger(\mathbf{r}')V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})dVdV'$$

$$=\sum_{\mathbf{q},\mathbf{q}',\mathbf{p},\mathbf{p}'}c_{\mathbf{q}}{}^\dagger c_{\mathbf{q}'}{}^\dagger c_{\mathbf{p}}c_{\mathbf{p}'}\iint e^{i(\mathbf{p}-\mathbf{q}')\mathbf{r}}e^{i(\mathbf{p}'-\mathbf{q})\mathbf{r}'}V(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)dVdV'$$

を求める．

$$\mathbf{r}-\mathbf{r}'=\mathbf{s} \quad (\mathbf{r}'=\mathbf{r}-\mathbf{s})$$

とおけば，積分項は

$$\int e^{i(\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{q}-\mathbf{q}')\mathbf{r}}dV\int e^{-i(\mathbf{p}'-\mathbf{q})\mathbf{s}}V(|\mathbf{s}|)dV_s.$$

指数関数の直交性，ならびに一辺Lの立方体に対する状態関数の規格化により，第一積分因数は

$$\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{q}-\mathbf{q}')$$

となる．ここで更に $\mathbf{p}'-\mathbf{q}=\mathbf{k}$ とおけば

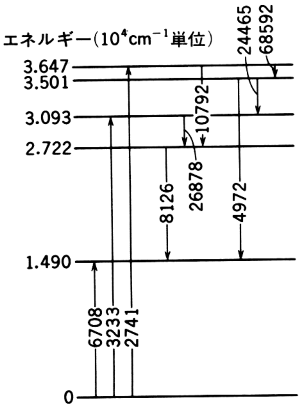
$$\mathbf{q}=\mathbf{p}'-\mathbf{k}, \quad \mathbf{q}'=\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{q}=\mathbf{p}+\mathbf{k},$$

第二積分因子の積分変数 $\mathbf{s}$ を $\mathbf{r}$ と書き直して，(A 4.37) を得る。$V(r)=e^2/r$ に対する (A 4.38) の計算は 167 頁を参照せよ。

演習問題の答

1 （p. 8）

1 3.10〜1.55 eV. **2** 0.0032, 0.0122, 0.0243 Å.
3 $\hbar\omega(1-\sin\alpha)/c<p'<\hbar\omega(1+\sin\alpha)/c$. **4** 0.67×10^{-3} dyne/cm^{-2}.
5 (a) $2.722\times10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$, (b) $3.501\times10^4\,\mathrm{cm}^{-1}$. （1 図参照）.
6 1.86, 3.38, 3.84, 4.35, 4.54 eV.
7 各自考案してみよ．（波動説と比較してどういう点が不備か？）



1 図

2 （p. 22）

1 $\dfrac{dx}{dt}=\dfrac{p}{m}$, $\dfrac{dp}{dt}=-m\omega^2x$, $x=a\sin(\omega t+\alpha)$, $p=ma\omega\cos(\omega t+\alpha)$ ［a, α は定数］.
3 $f(x-ct)$ は x の正方向に，$g(x+ct)$ は x の負方向に，速さ c で伝わる波.
4 $u=(1/r)\{f(r-ct)+g(r+ct)\}$. f, g は速さ c で，原点Oから発散，0 に収束する波．強さは r^{-2} に比例する． **5** 固有値 n^2（$n=0, 1, 2, \cdots$），固有関数 $y=\cos nx$. **6** $\alpha=m\omega/2\hbar$ とすれば $\psi_0=e^{-\alpha x^2}$ は固有値 $E_0=\hbar\omega/2$ に対する固有関数，$\psi_1=xe^{-\alpha x^2}$ は $E_1=3\hbar\omega/2$ に対する固有関数.

3 （p. 37〜p. 40）

1 $\psi(x)=0(|x|>a)$, $x=a$ で ψ が連続であることから，$\psi(\pm a)=0$. **2** p^2 の固有値は $n^2\times\hbar^2$（$n=1, 2, \cdots\cdots$），固有関数は $\sin nx=(e^{inx}-e^{-inx})/2i$. この状態では運動量 $\pm n\times\hbar$ が同じ確率で含まれるから，p の測定値は 0. $(\varphi, p\psi)=-i\hbar\cdot\displaystyle\int\varphi\frac{d\psi}{dx}dx=-i\hbar\Big[\varphi\psi\Big]+i\hbar\int\frac{d\varphi}{dx}\psi\,dx$. φ, ψ が積分限界で 0 か，周期的であれば，これは $\displaystyle\int\overline{-i\hbar\frac{d\varphi}{dt}}\psi\,dx=(p\varphi, \psi)$ だから $p^*=p$. **4** $a_k=\sum_j\bar{\alpha}_{kj}b_j$. **5** 必ずしも必要でない．**6-3** で $l=0$ に対し，$\lambda=0$ を除くのは，そこに記した別の理由による． **8** 固有関数は (a) 偶関数か，(b) 奇関数. (a) $0<x<a$; $\psi=A\cosh\beta x$, $a<x<b$; $\psi=B\sin\alpha(l-x)$ ［$\beta=\sqrt{2m(V-E)}/\hbar$, $\alpha=\sqrt{2mE}/\hbar$, $l=a+b$］, (b) $0<x<a$; $\psi=A'\sinh\beta x$, $a<x<b$; $\psi=B'\sin\alpha(l-x)$, $x=a$ で滑かにつないで，E を求める． **9** $0<x<a$; $\psi_{\mathrm{I}}=A\sin\alpha x$, ［$\alpha=\sqrt{2mE}/\hbar$］, $a<x<b$; $\psi_{\mathrm{II}}=A_1e^{\beta x}+B_1e^{-\beta x}$ ［$\beta=\sqrt{2m(V-E)}/\hbar\sim\sqrt{2mV}/\hbar$］, $x>a$; $\psi_{\mathrm{III}}=A_2e^{i\alpha x}+B_2e^{-i\alpha x}$. $x\to+\infty$ から左向きの入射波がないとすれば $B_2=0$. $x=a, x=b$ で $\psi_{\mathrm{I}}, \psi_{\mathrm{II}}, \psi_{\mathrm{III}}$ を滑かにつないで，定数をきめる． **12** I: $\delta(x-\xi)$, D: $\delta'(x-\xi)$.

4 (p. 50〜p. 51)

6 (i) $\langle p\rangle=\langle q\rangle=0$, $\Delta q\sim q\sim a$ とすると, $\Delta p\sim p\sim\hbar/2a$, $E=\hbar^2/(8ma^2)+ma^2\omega^2/2$. $\partial E/\partial a=0$ から, $a=\sqrt{\hbar/2m\omega}$, $E_0=\hbar\omega/2$. (ii) $E=\hbar^2/(8ma^2)+\alpha a^\rho$, $\partial E/\partial a=0$ から $a=\{\hbar^2/4m\rho\alpha\}^{1/\rho+2}$, $0<\partial^2E/\partial a^2$ から $\rho>-2$. **7** $T=\dfrac{1}{2m}\left(\dfrac{\hbar}{a}\right)^2$, $U=-\dfrac{e^2}{a}$, $T+U$ の最小は $a=\dfrac{\hbar^2}{me^2}$, $E_0=-\dfrac{me^4}{2\hbar^2}$. **9** $\Delta x=a/2$, $\Delta p_x=\hbar/a$. A から B に達する時間 ml/p の間に $a/2+\hbar l/ap_0$ だけ広がる. これを極小にするのは $a=\sqrt{2\hbar l/p_0}$. (ii) $|\psi|^2\sim|c|^2(2\hbar l/yp_0)^2\sin^2(yap_0/2\hbar l)$.

5 (p. 65〜p. 66)

5 $\langle J_x\rangle^2=\langle J_y\rangle^2=(j^2+j-m^2)\hbar^2/2$. **6** 0. **7** α,β が 1 または 0. **10** $\psi(3/2,3/2)=\varphi_1\alpha$, $\psi(3/2,1/2)=\sqrt{2/3}\,\varphi_0\alpha+\sqrt{1/3}\,\varphi_1\beta$, $\psi(1/2,1/2)=-\sqrt{1/3}\,\varphi_0\alpha+\sqrt{2/3}\,\varphi_1\beta,\cdots$. **13** $E=(\hbar^2\pi^2/2ma^2)(n_1{}^2+n_2{}^2+n_3{}^2)$ [$n_1,n_2,n_3=1,2,\cdots$]. $n=n_1{}^2+n_2{}^2+n_3{}^2$ を満たす n_1,n_2,n_3 の選び方の数だけ縮退している [例えば $n=9$ に対し (1, 2, 2), (2, 1, 2), (2, 2, 1), (3, 0, 0), (0, 3, 0), (0, 0, 3) など].

14 $e^{ikz}=\sum_{l=0}^{\infty}2\sqrt{(2l+1)\pi}\,i^l j(kr)Y_{l0}(\theta,\varphi)$ [$j_l(x)$ は球面 Bessel 関数, $Y_{l0}(\theta,\varphi)=\sqrt{2l+1/4\pi}\,P_l(\cos\theta)$ ($P_l(x)$: l 次 Legendre 多項式, は角運動量 $l, m=0$ の固有関数). 角運動量が l と測定される確率は $4\pi(2l+1)j_l{}^2(kr)$. この値が最大になるのは $r\simeq\sqrt{l(l+1)}/k$ で, 古典論の衝突パラメタ b [$L=mvb$] に対応する.

6 (p. 79〜p. 80)

2 $\psi_{2s}=\dfrac{1}{\sqrt{4\pi}}\left(\dfrac{1}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\dfrac{r}{a_0}\right)e^{-r/2a_0}$,

$$\psi_{2p}(m=0)=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\left(\frac{1}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{r}{a_0\sqrt{3}}e^{-r/2a_0}\cos\theta,$$

$\psi_{2p}(m=\pm1)=\left(\dfrac{3}{8\pi}\right)^{1/2}\left(\dfrac{1}{2a_0}\right)^{3/2}\dfrac{r}{a_0\sqrt{3}}e^{-r/2a_0}\sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$. **3** Schrödinger 方程式は $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\left\{\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial^2\psi}{\partial\theta^2}\right\}+U(r)\psi=E\psi$. $\psi=f(r)g(\theta)$ とすれば, $g(\theta)=e^{il\theta}$ ($l=0,\pm1,\pm2,\cdots$), $\dfrac{d^2f}{dr^2}+\dfrac{1}{r}\dfrac{df}{dr}-\dfrac{l^2}{r^2}f+\dfrac{2m}{\hbar}(E-U)f=0$ から $f(r), E$ がきまる. **4** $\psi(r)=R(r)/r$, $R''+(2mE/\hbar^2)R=0$, $E_n=\pi^2\hbar^2n^2/2ma^2$, $\psi_n(r)=A\sin(n\pi r/a)/r$. **5** (b) $m_s=\pm1/2$ を ± と略記して $H_1{}^{++}=Am_l/2$, $H_1{}^{+-}=A\sqrt{(l-m_l)(l+m_l+1)/2}=H_1{}^{-+}$, $H_1{}^{--}=A(-(m_l+1))/2$: (c) **6** に同じ. **6** $Al/2$ ($j=l+1/2$), $-A(l+1)/2$ ($j=l-1/2$). **7** 電子が静止しているとすれば, 原子核はその周りを速度 v でまわる. その電子の位置に生ずる磁場は $H=\dfrac{2\pi}{c}\dfrac{i}{r}=\dfrac{2\pi}{c}\dfrac{1}{r}\dfrac{Zev}{2\pi r}=\dfrac{Zev}{cr^2}$, $\mathbf{H}=(Ze\hbar/\mu cr^3)\mathbf{l}$ となる. 電子自身の磁気モーメントは $\mathbf{M}_s=(-e\hbar/mc)\mathbf{s}$ であるから, スピン軌道相互作用のエネルギーは $W=-\mathbf{M}_s\mathbf{H}=+(Ze^2\hbar^2/\mu^2c^2r^3)\mathbf{ls}$ ここで $r=a_0/Z$ ($a_0=\hbar^2/\mu e^2$: Bohr 半径) とおけば $W=A\mathbf{ls}$;

$A=\alpha^4Z^4\mu c^2$. これに対してクーロン・エネルギーは $\mu Ze^4/2\hbar^2n^2=\alpha^2Z^2\mu c^2/2n^2$. (IV 参照).

7 (p. 92〜p. 93)

2 $H_l=\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}\right)+U(r)$. $\varepsilon_l=(\psi_l, H_l\psi_l)=(\psi_l, H_{l-1}\psi_l)+\left(\psi_l, \frac{l\hbar^2}{\mu r^2}\psi_l\right)\geq\varepsilon_{l-1}+<l\hbar^2/\mu r^2>_l>\varepsilon_{l-1}$. [$(\psi, H_{l-1}\psi)$ は $\psi=\psi_{l-1}$ のとき極小.]

3 turning point は $p=0$ から定める. **4** $\alpha=27/16$, $E=-(27/16)^2$. [電離エネルギー $E-E_0=E-2^2/2=0.85$] **5** (i) $\xi=e^{-r/2a}$, $(8m^*V_0a^2/\hbar^2)^{1/2}\xi=z$, $8m^*a^2E/\hbar^2=-\nu^2$ とおけば $\frac{d^2R}{dz^2}+\frac{1}{z}\frac{dR}{dz}+\left(1-\frac{\nu^2}{z^2}\right)R=0$. $r=0, \infty$ で $R=0$ の条件は $z=0$ と $z=(8m^*V_0a^2/\hbar^2)^{1/2}=z_0$ で $R=0$. $R=CJ_\nu(z)$. $J_\nu(z_0)=0$ から ν, 従って E が定まる.
(ii) $(\psi, H\psi)=\frac{\hbar^2\alpha^2}{8ma^2}-\frac{V_0\alpha^3}{(\alpha+1)^3}$, $\frac{\partial E}{\partial\alpha}=0$ から $\frac{\alpha}{(\alpha+1)^4}=\frac{\hbar^2}{12ma^2}V_0$.

8 (p. 106〜p. 108)

1 $c(k)=\frac{a}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(k-k_0)^2a^2}{2}\right)$. 中心は速度 $\hbar k_0/m$ で動く. 2倍に広がる時間 1.56×10^{-16} 秒. **6** $\psi_n(t)=[1-iHt/\hbar+(-iHt/\hbar)^2/2!+\cdots+(-iHt/\hbar)^n/n!]\psi_0$ とおくと, $i\hbar\partial\psi_n/\partial t=H\psi_{n-1}$, $\psi_n=\psi_0+\frac{1}{i\hbar}\int_0^t H\psi_{n-1}dt$. $\|\psi_n-\psi_{n-1}\|<\left(\frac{ct}{\hbar}\right)^n\frac{\|\psi_0\|}{n!}$ だから, 一様に $\psi_n\to\psi$. H が t を含むときは成立たない.

8 $J=1/2$, $J_x=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0 & 1\\1 & 0\end{bmatrix}$, $J_y=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}0 & -i\\i & 0\end{bmatrix}$, $J_z=\frac{\hbar}{2}\begin{bmatrix}1 & 0\\0 & -1\end{bmatrix}$.

$J=1$, $J_x=\frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}0 & 1 & 0\\1 & 0 & 1\\0 & 1 & 0\end{bmatrix}$, $J_y=\frac{i\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix}0 & -1 & 0\\1 & 0 & -1\\0 & 1 & 0\end{bmatrix}$, $J_z=\hbar\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\0 & 0 & 0\\0 & 0 & -1\end{bmatrix}$,

$j=3/2$, 略.

10 (ii) $\psi_0=Ce^{-Q^2/2}$ (C は規格化因数), (iii) $\psi_n=1/\sqrt{n!}(a^\dagger)^n\psi_0$.
$a_{mn}=\sqrt{m}\delta_{m,m+1}$, $a_{mn}{}^\dagger=\sqrt{m-1}\delta_{m,m-1}$ (iv) $Q_{mn}=(-\sqrt{m-1}\delta_{m,n-1}+\sqrt{m}\delta_{m,n+1})/\sqrt{2}$, $P_{mn}=(-\sqrt{m-1}\delta_{m,n-1}+\sqrt{m}\delta_{m,n+1})/\sqrt{2}i$

9 (p. 117〜p. 118)

1 摂動の二次まで, $E_n=(n+1/2)\hbar\omega-e^2F^2/(2\mu\omega^2)$. これは $x'=x+eF/\mu\omega^2$ としたときの正確解と一致する. **2** $n=2$ の状態関数を $\psi_s, \psi_x=xf(r), \psi_y, \psi_z$ と書くと, これが摂動の零次固有関数になっていて, $(\psi_s, V\psi_s)=(2A+B)\langle x^2\rangle_s$, $(\psi_x, V\psi_x)=(\psi_y, V\psi_y)=(A+B)\langle z^2\rangle_y+A\langle z^2\rangle_y$, $(\psi_z, V\psi_z)=2A\langle z^2\rangle_y+B\langle z^2\rangle_z$. ただし$\langle Q\rangle_a=(\psi_a, Q\psi_a)$. **4** $-He\hbar/2\mu c$・対角行列 [1, 0, −1]. **5** $\pi m\omega/\lambda$. 正確解は$m\omega(x_1{}^2+x_2{}^2)/2+\lambda x_1x_2$ を正規形に直す. **6** (iii) $E_n{}^{(2)}=-(\hbar/\mu\omega)^{3/2}\cdot\alpha^2/(\omega\hbar)\cdot(30n^2+30n+11)/8$. **7** $E_{1,2}=\{V_{11}+V_{22}\pm[(V_{11}-V_{12})^2+4|V_{12}|^2]^{1/2}\}/2$.
$\chi_j=\sum_{k=1}^{2}T_{jk}(j, k=1, 2)$, $T=\begin{bmatrix}V_{12}/D_1 & V_{12}/D_2\\(E_1-V_{11})/D_1 & (E_2-V_{11})/D_2\end{bmatrix}$, $D_j=\{|V_{12}|^2$

$+|E_j-V_{11}|^2\}^{1/2}$ $(j=1,2)$.

10 (p. 127)

1 O^{++} $1s^22s^22p^2$, O^- $1s^22s^22p^5$. (a) $1s^2\cdots 3d^5$, 原子価 5. (b) 一般に大きな原子価をもつから. **3** $E_n=(n+3/2)\hbar\omega$; $n=n_x+n_y+n_z$, $n_x, n_y, n_z=0,1,2,\cdots\cdot$. 縮重度 $(n+1)(n+2)/2$. $(n+1)(n+2)$ 個 (下から 2, 6, 12, 20, ····). **4** n 番目の準位には $l=n, n-2, \cdots, 1$ または 0 (n が奇か偶かによって). **5** O 核では両方とも下から 4 番目までの準位が, $_7N^{16}$ 核では中性子は 5 番目の準位にはいる. **6** (i) L_z に対する量子数 m ($=0, \pm1, \pm2, \cdots\cdot, s, p, d, \cdots\cdot$ に対応して $\sigma, \pi, \delta, \cdots\cdot$ と示される.) (ii) 映像により符号が変わるか変わらないかにより ±1 (g (gerade), u (ungerade) で区別されることが多い). (iii) (ii) と同様に ±1 **7** $\psi_\pm=(\psi_a\pm\psi_b)/\sqrt{2(1\pm s)}$, $s=(\psi_a, \psi_b)$. ただし $\psi_a(\mathbf{r})=\psi_b(\mathbf{r})$.
8 $(\psi_\pm, H\psi_\pm)=1/(1\pm s)\{(\psi_a, H\psi_b)\pm(\psi_a, H\psi_b)\}$. 結合は対称状態, 結合エネルギーは $|(\psi_a, H\psi_b)/(1\pm s)|$.

11 (p. 138)

1 対称. **2** 対称. **4** $Z+N$ が偶数か奇数かによって, 対称, 反対称. N の核が 14 個の陽子と 7 個の電子からできていれば反対称 (事実は対称). **5** $\Psi=\Psi_p$, Ψ_n, Ψ_p, Ψ_n は Z 個の陽子, N 個の中性子に対する Slater 行列式. **6** (i) $(\Psi', A\Psi)=(\psi_i, f\psi_j')$, (ii) $(\Psi', A\Psi)=\varepsilon(P)\iint\bar{\psi}_i(q)\bar{\psi}_j(q')g(q,q')\psi_h'(q)\psi_k'(q')dqdq'$ $+\varepsilon(P')\iint\bar{\psi}_j(q)\psi_i(q)g(q,q')\psi_h'(q)\psi_k'(q')dqdq'$. ただし, P は Ψ_0 の軌道 ψ_r を ψ_h', ψ_k' の位置に ψ_i, ψ_j を置き, 残りの ψ_n を ψ_m' と一致するように並べ換える置換, P' は ψ_i, ψ_j を ψ_h', ψ_k' の位置に, 残りを一致した順に並び換える置換.
7 $J(m,m')=2mm'$, $K(m,m')=(l-m)(l+m+1)\delta_{m',m+1}$, $=(l+m)(l-m+1)\delta_{m',m-1}=0$ $|m-m'|>1$ を用いよ. **8** $\mathbf{s}_1+\mathbf{s}_2+\mathbf{s}_3=\mathbf{S}$ の固有値は ($\hbar$ を単位として) 15/4, 3/4, $S_z=s_{1z}+s_{2z}+s_{3z}$ の固有値は 3/2, 1/2 (三重), 1/2 (三重), $-3/2$. 固有関数, $S=3/2$, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3$, $(\alpha_1\alpha_2\beta_3+\alpha_1\beta_2\alpha_3+\beta_1\alpha_2\alpha_3)/\sqrt{3}, \cdots$; $S=1/2$, $(\beta_1\alpha_2\alpha_3+\alpha_1\beta_2\alpha_3-2\alpha_1\alpha_2\beta_3)/\sqrt{6}$, $(\beta_1\alpha_2\alpha_3-\alpha_1\beta_2\alpha_3)/\sqrt{6}, \cdots$.

12 (p. 145〜p. 148)

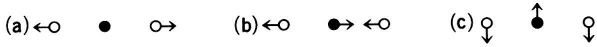
1 $^3F, ^3P$; $^1G, ^1D, ^1S$, 最低は ^3F, 21 重縮退. **2** $p^2(^3P, ^1D, ^1S)$ と s, p, d の角運動合成. **3** $J=0,1,2,3$. **5** Ca; 27, Cd; 12.2, Ti; $^5F_1-{}^5F_2=57$, $^5F_2-{}^5F_3=85.5$, $^5F_4-{}^5F_5=142.5$, Mn; 166.1. **6** $\{[\psi_{1s}^+, \psi_{2s}^-]\pm[\psi_{1s}^-, \psi_{2s}^-]\}/\sqrt{2}$. $E=I_{1s}+I_{2s}+J_{1s,2s}\pm K_{1s,2s}$. **7** $[\psi_{1s}^+, \psi_{1s}^-, \psi_{2s}^+]$, $E=2I_{1s}+I_{2s}+J_{1s,1s}+2J_{1s,2s}-K_{1s,2s}$. **8** 磁気モーメント $\boldsymbol{\beta}=(e\hbar/2mc)\mathbf{s}$ を持った電子が速度 $\mathbf{v}$ で動いていると, $\mathbf{d}=\mathbf{v}\times\boldsymbol{\beta}/c$ の電気双極子と同等. よって $\mathbf{E}=-\mathrm{grad}\,V(r)/e$ で持つエネルギーは $-\mathbf{Ed}$. これを変形して H_{so} を得る.

13 (p. 157〜p. 158)

1 $E_n=-\dfrac{m'Z^2e^4}{2\hbar^2n^2}=-(201\times4)\dfrac{R}{n^2}hc$ (R: Rydberg 定数, 201 はミューオンの換算質量). 波長, 水素の約 800 分の $1\sim10^{-8}$ cm (X 線). **2** 換算質量が電子の

半分 $E_n=-\mu e^4/4\hbar^2 n^2$, $\lambda \sim 10^3$ Å.　**3**　$F=1, 0$.　**4**　pd からは $^3F_{4,3,2}$, $^3D_{3,2,1}$, $^3P_{3,2,0,1}$, $^1F_3$, $^1D_2$, $^1P_1$ の準位を生ずる．核スピン 3/2 のため，$J=4, 3, 2$ の準位は $F=J+\frac{3}{2}, J+\frac{1}{2}, J-\frac{1}{2}, J-\frac{3}{2}$ の 4 個，$J=1$ は 3 個に分かれ，$J=0$ は分かれない．

6　$\sum_j m_j=M$ として，$H=-\frac{\hbar^2}{2M}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2}-\sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j'}\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_j'^2}+\sum_{i,j} U(\mathbf{R}_i'-\mathbf{R}_j')$, $\frac{1}{m_j'}=\frac{1}{m_j}-\frac{1}{M}$.　**7**　振動，2 図 (a), (b), (c).



2 図

最後の型には紙面に垂直な同様のものがあって二重縮退．回転運動は，三つの原子を含む直線に垂直な二つの軸のまわりの 2 自由度（(c) は回転ともみられる．）　**8**　一般には並進，回転の自由度 6 を引いた $3N-6$ 個の独立な型．ただし直線状分子では，その直線のまわりの回転の自由度が減って，$3N-5$.　**9**　$\psi(x)=(e^{-\alpha y}/x)\cdot F(y)$ とすれば，$H\psi=E\psi$ は $\frac{d^2F}{dy^2}+\left(\frac{1}{y}-2\alpha\right)\frac{dF}{dy}+\left(-\frac{k^2}{y}+\frac{2\alpha^2-\alpha}{y}\right)F=0$, $\alpha=\frac{\sqrt{2mD}}{\hbar}$, $k=\frac{\sqrt{2m|E|}}{\hbar}$. さらに $F=y^k f(y)$, $z=2\alpha y$ として，$zf''+(2k+1-z)f'+(\alpha-k-1/2)f=0$, $y=-\infty$ で $x\psi(x)=0$ とすれば，$E_n=-D+2\hbar(D/2m)^{1/2}\cdot\left(n+\frac{1}{2}\right)-(\hbar^2/2m)(n+1/2)^2$.（$n=0, 1, 2, \cdots<(2mD/\hbar^2)^{1/2}-1/2$, $E<0$ の準位の数は有限個.）　**10**　$E_e \sim p^2/\mu$; $E_v \sim \hbar\omega$; $E_r \sim \hbar\omega_r$, $Ma^2\omega_r \sim \hbar$ を用いよ．
11　10^{-6} eV 程度．

14　(p. 168〜p. 169)

2　$U_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}=\int e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}}U(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\,dV=U_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'}$.　**3**　$|\mathbf{r}|\to\infty$ で $\psi(\mathbf{r})=e^{ikz}+\chi(\mathbf{r})$ となる定常状態と考えるから，干渉はすでにはいっている．　**4**　(i) $\left(\frac{2mA}{\hbar^2}\right)^2\frac{2\pi a^4}{k^2}\cdot\int_0^{2ak}\frac{(\sin t-t\cos t)^2}{t^5}dt=-\frac{1}{4(2aK)^4}\{\sin^2 2aK-4aK\sin 2aK\cdot\cos 2aK+(2Ka)^2-(2Ka)^4\}$,　(ii) $4\pi\left(\frac{2mA}{\hbar^2}\right)^2\frac{1}{\alpha^2(\alpha^2+4k^2)}$,　(iii) $\frac{\pi^2m^2A^2}{2\hbar^4\alpha^4k^2}(1-e^{-2k^2/\alpha^2})$.
5　$\left(\frac{dQ}{d\Omega}\right)_{\text{Born}}=\frac{\pi^2m^2A^2}{\hbar^4k^2}\frac{1}{\theta^2}$, $\left(\frac{dQ}{d\Omega}\right)_{\text{Classical}}=\frac{\pi mA}{2\hbar^2k^2}\frac{1}{\theta^3}$.　**6**　(i) $W_{\text{sr}}(r)=\frac{4}{27\sqrt{2}}\frac{e^2}{a_0^2}(3r+2a_0)e^{-3r/3a_0}$,　(ii) $I(\theta)=\frac{k}{k_0}\cdot\frac{128a_0^2}{(K^2a_0^2+9/4)^6}$,　$K^2=k_0^2+k^2-2kk_0\cos\theta$. $Q=\frac{128\pi}{5k_0^2}\left[\frac{1}{\{a_0^2(k_0-k)^2+9/4\}^5}-\frac{1}{\{a_0^2(k_0+k)^2+9/4\}^5}\right]$. 高エネルギーのとき $Q\sim(128\pi/5k_0^2)(2/3)^{10}$.　**10**　$R(r)=A\sin k'r$（$k'^2=2m(E+D)/\hbar^2$, $r<a$），$=\sin(kr+\delta)$（$k^2=2mE/\hbar^2$, $r>a$），$R(r)$, $R'(r)$ が $r=a$ で一致することから，$\delta=\tan^{-1}[(k/k')\tan k'a]-ka$, $D=\infty$ で $\delta=-\tan^{-1}ka$ となり問題 8 と一致．

15　(p. 183)

1　$\varphi=Q/R$.　(a) $u=\frac{1}{(4\pi)^2}\frac{3}{5}\frac{e^2}{a}$,　(b) $u=\frac{1}{(4\pi)^2}\frac{e^2}{2a}$.　$u=mc^2$ とおいて，

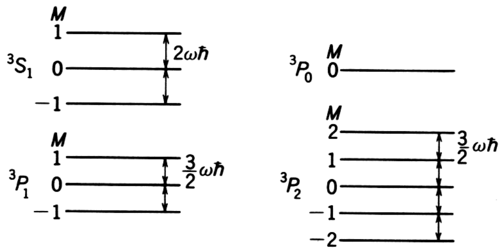
(a) 1.69×10^{-13} cm, (b) 1.41×10^{-13} cm. **2** $E\times4\pi R^2=4\pi e$ から $E=e/R^2$.
3 $R<a, H=2\pi Ri/c, R>a, H=2\pi a^2 i/Rc$. **4** $\mathbf{H}=(2I/Rc)(-y, x, 0)/R$, $R=\sqrt{x^2+y^2}$. **5** $\mathbf{S}=c(e/4\pi R^3)(\mathbf{R}\times\mathbf{H})$, 流量 $\frac{ce}{4\pi}\int \mathrm{div}\left(\frac{\mathbf{R}\times\mathbf{H}}{R^3}\right)dV=0$.

16 (p. 195〜p. 196)

2 できない. **5** 14 問題 1.

17 (p. 202)

5



3 図

6 一様な電場 eE_z の平均値 $eE(\psi, z\psi)=0$. 水素原子のときには $(\psi_a, z\psi_b)\neq0$ のような ψ_a, ψ_b が同一エネルギー E_n の固有関数になっている [20 の parity 参照].

18 (p. 211〜p. 212)

2 それぞれのプロセスに対応したエネルギー差を持った自由電子.
3 Rayleigh 散乱では $n; n_\alpha\to n; n_\beta$ ($|\mathbf{k}_\beta|=|\mathbf{k}_\alpha|$), Compton 散乱では $n; n_\alpha\to n'; n_\beta$ (n は電子の束縛状態, n' は自由電子, $|\mathbf{k}_\beta|$ は $|\mathbf{k}_\alpha|$ より小さくなる. **4** エネルギー・運動量保存則から不可能. **5** 二次の近似で $e^2\mathbf{A}^2/(2mc^2)$ の項から.
6 特定の n_α が非常に大である (自発放射と違って全部が coherent である.)

19 (p. 215〜p. 216)

1 $\Delta\omega\sim\hbar\omega_0^2/(2Mc^2)$. **2** $e^{ik_0x}(-cT<x<cT)$ を Fourier 変換すると $\frac{c\sin[2\pi(\omega-\omega_0)/\gamma]}{2\pi(\omega-\omega_0)}$, $\Delta\omega\sim1/4\gamma=T/4$, $\nu\sim\gamma=VT$ **4** 異常散乱を起こす.
5 線幅が大きい. **7** $I(\omega)=\mathrm{const}\cdot\exp(-\beta c^2(\Delta\omega)^2/\omega^2)$, 半値幅 $2\omega/c(2kT\ln2/\mu)^{1/2}$, 自然線幅による半値幅は$\gamma$. Doppler 効果の方が急激に落ちる.

20 (p. 223)

1 上から $^1G_4, {}^1S_0, {}^1D_2, {}^1P_1, {}^1F_3$. **3** 全部の準位が同じ parity を持つから.
4 $P_{mn}=ex_{mn}$ が $m=n+1$ 以外は 0 だから $\Delta v=\pm1$, $\Delta J=0, \pm1$, $\Delta M=0, \pm1$. permanent dipole moment を持たない分子では, 赤外吸収または放出の線は現われない.

21 (p. 235)

1 Raman 効果.

索　引

ア　行

カ　行

サ 行

タ　行

ナ 行

ハ 行

マ　行

ヤ　行

ラ　行

山内恭彦 略歴
やまのうちたかひこ

1902 年　神奈川県に生まれる
1926 年　東京大学理学部物理学科卒
1938 年　理学博士
1963 年　東京大学名誉教授

主要著書
物理数学（岩波書店）
一般力学（岩波書店）
回転群とその表現（岩波書店）
代数学及幾何学（共立出版）
量子力学概論（河出書房）
物理学の本質（裳華房，共著）
大学演習 力学（裳華房，共編）
連続群論入門（培風館，共著）

1968 年 5 月 10 日　初版発行
2003 年 10 月 15 日　初版第28刷発行

新物理学シリーズ 4
量子力学

著　者　山内恭彦
発行者　山本　格

発行所　株式会社 培風館
東京都千代田区九段南 4-3-12・郵便番号 102
電話(03)3262-5256(代表)・振替00140-7-44725

日東紙工組版・中央印刷・三水舎製本

PRINTED IN JAPAN

ISBN4-563-02404-X C3342